



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Technologia materiałów zol-żelowych zawierających nanokryształy PbF<sub>2</sub> i ich wybrane właściwości

**Author:** Maria Bańczyk

**Citation style:** Bańczyk Maria. (2017). Technologia materiałów zol-żelowych zawierających nanokryształy PbF<sub>2</sub> i ich wybrane właściwości. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersytet Śląski

---

Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii  
Instytut Chemii



## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

### **Technologia materiałów zol-żelowych zawierających nanokryształy $\text{PbF}_2$ i ich wybrane właściwości**

Maria Bańczyk

Promotor: prof. dr hab. Wojciech Pisarski

Katowice 2017



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Autorka otrzymała

Stypendium doktoranckie w ramach projektu „*UPGOW – Uniwersytet Partnerem Gospodarki Opartej na Wiedzy*” współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

Stypendium doktoranckie w ramach projektu „*DoktoRIS - Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska*” współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



*Składam serdeczne podziękowania*  
***Panu prof. dr hab. Wojciechowi Pisarskiemu***  
*za opiekę naukową, wyrozumiałość oraz okazaną życzliwość*  
*podczas pracy nad moją rozprawą doktorską*

*Dziękuję również za pomoc*  
***Pani dr Barbarze Szpikowskiej-Sroce***  
*oraz Pani mgr Natalii Pawlik*

*Dziękuję*  
***Panu dr hab. Tomaszowi Goryczce***  
*z Instytutu Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego*

*Szczególne podziękowania składam*  
*moim **Rodzicom***  
*oraz mojemu **Mężowi***  
*za cierpliwość, wyrozumiałość*  
*i wsparcie w chwilach zwątpienia*

## Spis treści

<b>1. Wprowadzenie</b> .....	7
<b>2. Przegląd literatury</b> .....	9
2.1. Nanokryształy fluorkowe w materiałach nieorganicznych.....	9
2.2. Nanokryształy fluorkowe w materiałach zol-żelowych.....	37
<b>3. Cel i zakres pracy</b> .....	65
<b>4. Wyniki badań i ich dyskusja</b> .....	66
4.1. Metodyka badań.....	66
4.2. Synteza i właściwości wyjściowych kserożeli krzemianowych.....	67
4.2.1. <i>Synteza</i> .....	67
4.2.2. <i>Właściwości termiczne z wykorzystaniem metody TG/DSC</i> .....	69
4.2.3. <i>Właściwości strukturalne z wykorzystaniem metod FT-IR i Ramana</i>	72
4.2.4. <i>Właściwości optyczne</i> .....	75
4.3. Synteza i właściwości materiałów zol-żelowych zawierających nanokryształy PbF <sub>2</sub> .....	81
4.3.1. <i>Synteza nanokryształów PbF<sub>2</sub> na drodze obróbki cieplnej             wyjściowych kserożeli</i> .....	81
4.3.2. <i>Właściwości strukturalne z wykorzystaniem dyfrakcji             rentgenowskiej (XRD)</i> .....	81
4.3.3. <i>Właściwości strukturalne z wykorzystaniem mikroskopii             STEM sprzężonej z EDX</i> .....	83
4.3.4. <i>Właściwości strukturalne przy użyciu spektroskopii             w podczerwieni i Ramana</i> .....	86

4.3.5. <i>Właściwości optyczne: analiza widm luminescencji i kinetyki</i>	
<i>ich zaniku</i> .....	89
<b>5. Wnioski</b> .....	99
<b>6. Literatura</b> .....	100
<b>7. Załączniki</b> .....	110
7.1. Wykaz publikacji .....	110
7.2. Wykaz komunikatów konferencyjnych .....	111

## 1. Wprowadzenie

W ostatnich latach bardzo wiele nowoczesnych układów optycznych opiera się na materiałach fluorkowych, których wyjątkowe właściwości optyczne czynią je materiałami niezwykle atrakcyjnymi do zastosowania w szeroko rozumianej optoelektronice oraz telekomunikacji.

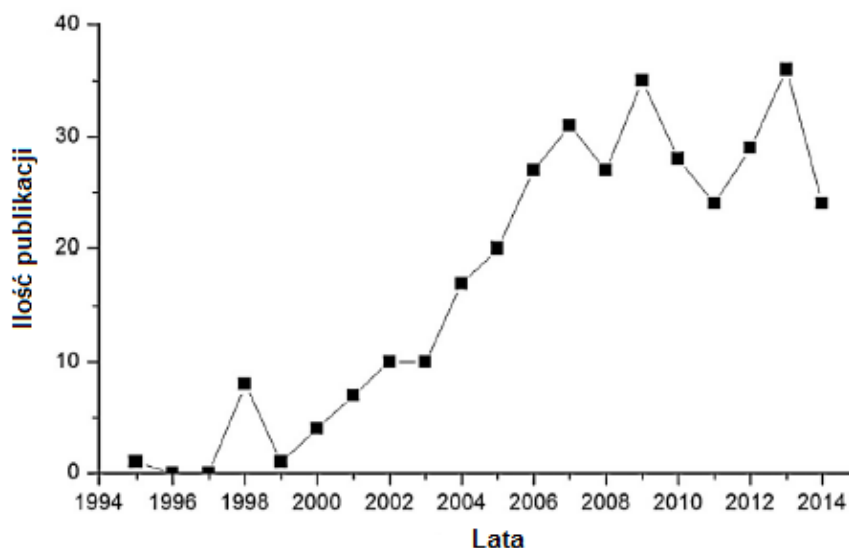
Wykorzystanie kryształów fluorkowych do zastosowań w optyce ma bardzo długą tradycję [1-2]. W 1887 roku po raz pierwszy mechanik i konstruktor Carl Zeiss, fizyk Ernst Abbe i chemik Otto Friedrich Schott wykorzystali fluoryt do wytworzenia soczewek optycznych [1]. W roku 1937 przedsiębiorstwo Carl Zeiss, znane do dzisiaj jako lider na rynku optycznym, zaproponowało wykorzystanie soczewek wytworzonych z fluorku wapnia do produkcji obiektywów mikroskopów optycznych [1]. Gwałtowny wzrost zainteresowania monokryształami fluorkowymi wykorzystywanymi w optyce, spowodował udoskonalenie technik otrzymywania materiałów syntetycznych o jakości przewyższającej materiały naturalne. Do najbardziej rozpowszechnionych metod otrzymywania monokryształów fluorkowych należy zaliczyć metodę Czochralskiego (1916) [3-5] oraz Bridgmann'a-Stockbarger'a [6-8].

Obecnie obok kryształów fluorkowych istotnym materiałem wykorzystywanym w optyce i optoelektronice ze względu na bardzo dobre właściwości optyczne są szkła oraz wytwarzane na ich podstawie materiały szklano-ceramiczne. Oba układy przyciągają uwagę badaczy ze względu na unikatowe właściwości takie jak: duża odporność chemiczna, wysoka przepuszczalność oraz doskonałe właściwości optyczne [9-10]. Szkła fluorkowe są bardzo atrakcyjne w porównaniu z kryształami fluorkowymi ze względu na dużą jednorodność, wysoką czystość oraz na możliwość formowania z nich włókien światłowodowych [11-12]. Połączenie szkieł fluorkowych ze szklami tlenkowymi wpływa na poprawę właściwości mechanicznych materiału optycznego [13-14]. Natomiast domieszkowanie szkieł tlenkowo-fluorkowych optycznie aktywnymi jonami lantanowców dodatkowo poprawia właściwości luminescencyjne tych materiałów, co czyni je obiecującym materiałem do produkcji laserów, wzmacniaczy optycznych, światłowodów lub ogniw słonecznych [15-16]. Szkła tlenkowo-fluorkowe najczęściej otrzymywane są klasyczną metodą wysokotemperaturowego topienia. W wyniku ich obróbki termicznej (procesu kontrolowanej, częściowej krystalizacji szkieł) uzyskuje się materiały szklano-



ceramiczne zawierające kryształy np. nanokryształy fluorkowe rozproszone w amorficznej matrycy tlenkowej [1-2, 9, 11, 17-18]. Nanokryształy fluorkowe można także otrzymać metodą zol-żel. Materiały szklano-ceramiczne łączą zalety stanu szklistego i krystalicznego, dzięki czemu posiadają lepsze właściwości mechaniczne, termiczne i optyczne w porównaniu do wyjściowych szkieł [11]. Cechuje je także duża powierzchnia właściwa, duża reaktywność i aktywność chemiczna, zwiększona twardość oraz przepuszczalność światła [10]. Materiały szklano-ceramiczne zawierające nanokryształy fluorkowe domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich stanowią nową grupę materiałów optycznych i ze względu na ich niepowtarzalne i interesujące właściwości luminescencyjne znajdują szerokie zastosowanie w optoelektronice, fotonice, automatyce, telekomunikacji oraz w medycynie.

W ostatnich kilkunastu latach, ze względu na szerokie możliwości aplikacyjne, obserwuje się gwałtowny wzrost zainteresowania tlenkowo-fluorkowymi materiałami szklano-ceramicznymi zawierającymi nanokryształy fluorkowe, co doskonale ilustruje wykres przedstawiony na rysunku 1 [2].



Rys. 1. Liczba publikacji w latach 1994 – 2014 na temat tlenkowo-fluorkowych materiałów szklano-ceramicznych [2].

## 2. Przegląd literatury

### 2.1. Nanokryształy fluorkowe w materiałach nieorganicznych

Mieszane szkła tlenkowo-fluorkowe domieszkowane optycznie aktywnymi jonami lantanowców charakteryzują się niepowtarzalnymi właściwościami fizyko-chemicznymi oraz spektroskopowymi, dzięki czemu coraz szerzej wykorzystywane są w różnych dziedzinach optoelektroniki. Połączenie stabilnych chemicznie oraz odpornych mechanicznie szkieł tlenkowych z aktywnymi optycznie szklami fluorkowymi pozwala na osiągnięcie atrakcyjniejszych właściwości optycznych mieszanych szkieł tlenkowo-fluorkowych. Z tego względu materiały te w ostatnim czasie coraz chętniej stosowane są do otrzymywania włókien optycznych. Szkła tlenkowo-fluorkowe charakteryzują się wysokim współczynnikiem załamania światła, niską dyspersją oraz dobrą przepuszczalnością w szerokim zakresie spektralnym od ultrafioletu (UV) do podczerwieni (IR) [19].

W porównaniu ze szklami fluorkowymi, szkła tlenkowe posiadają gorsze właściwości optyczne. Dodatkowo silne wiązanie kowalencyjne Si-O-Si w szklach krzemianowych uniemożliwia domieszkowanie tych szkieł większymi stężeniami pierwiastków ziem rzadkich [20]. Zwiększenie koncentracji domieszki optycznie aktywnej w szklach krzemianowych powyżej pewnego stężenia może prowadzić do nasilenia ich naturalnej tendencji do krystalizacji, powstania klasterów i w rezultacie do uzyskania fazy krystalicznej [20]. Prof. D. Dorosz w swojej pracy pt.: „Double core optical fibre doped with ytterbium” z 2007 roku zauważył, że szkła krzemianowe zawierające powyżej 45% mol  $\text{SiO}_2$  można domieszkować maksymalnie 2% mol pierwiastków ziem rzadkich [20]. Szkła tlenkowe charakteryzują się dobrymi właściwościami chemicznymi i mechanicznymi, ale także dużą energią drgań fononów, co jest niekorzystne z punktu widzenia optycznego (Tabela 1) [21].

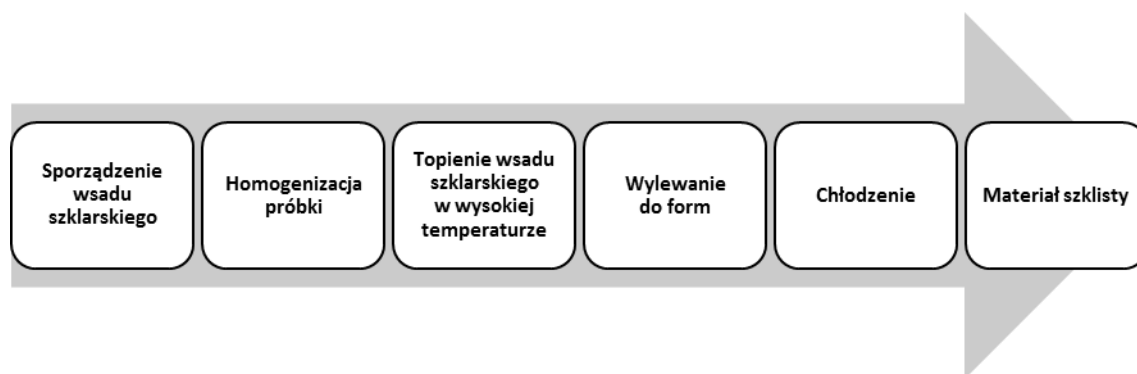
Tabela 1. Porównanie energii drgań fononów dla szkieł nieorganicznych [21].

Rodzaj szkła	$h\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Krzemianowe	1000 – 1100
Germanianowe	800 – 975
Tellurowe	600 – 850
Fluorkowe	500 – 600

Dodatkowo szkła tlenkowe charakteryzują się niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej. Szkła tlenkowe na bazie krzemionki wykorzystywane są na szeroką skalę do wytwarzania zewnętrznego płaszcza światłowodów [19].

Fluorki metali tworzą szkła dużo gorzej niż tlenki, co związane jest z bardziej jonową naturą wiązań w szklach fluorkowych w porównaniu z głównie kowalencyjnym charakterem wiązań w szklach tlenkowych. Dzięki przewadze wiązań jonowych szkła fluorkowe odznaczają się dobrą transmisją w szerokim zakresie długości fali (od 0,2  $\mu\text{m}$  do 7  $\mu\text{m}$ ) oraz niską energią drgań fononów  $\sim 500\text{ cm}^{-1}$  (Tabela 1) [21-22]. Odporność chemiczna oraz mechaniczna szkieł fluorkowych jest dużo mniejsza niż szkieł tlenkowych. Fluorki charakteryzują się dużą reaktywnością, lotnością oraz higroskopijnością, dlatego szkła fluorowe muszą być wytwarzane w atmosferze ochronnej. Specjalne warunki wytopu powyższych układów mogą ograniczyć obecność oraz negatywny wpływ grup  $\text{OH}^-$  na intensywność emisji (wygaszanie emisji) oraz dużą tendencję stopu do krystalizacji. Istotną zaletą szkieł fluorkowych, w przeciwieństwie do szkieł tlenkowych, jest możliwość domieszkowania ich większymi stężeniami pierwiastków ziem rzadkich [20]. Dlatego dodanie fluorku metalu do szkła tlenkowego tworzy układ łączący korzystne cechy obu rodzajów szkieł. Szkła tlenkowo-fluorkowe, dzięki połączeniu zalet układów tlenkowych i fluorkowych, posiadają niepowtarzalne właściwości optyczne oraz fizyko-chemiczne i są znakomitym materiałem wykorzystywanym w optoelektronice [23]. Odpowiednie stężenie jonów metali ziem rzadkich w szkle poprawia jego właściwości optyczne [24].

Klasyczną metodą syntezy szkieł tlenkowo-fluorkowych jest metoda wysokotemperaturowego topienia (Rys. 2). Pierwszym etapem otrzymywania materiałów szklistych tą metodą jest przygotowanie zestawu szklarskiego, który w późniejszym etapie poddaje się procesowi obróbki termicznej [25].



Rys. 2. Schemat syntezy szkieł tlenkowo-fluorkowych metodą wysokotemperaturowego topienia.

Mieszanie surowców szklotwórczych, modyfikujących i stabilizujących odważa się w odpowiednich proporcjach oraz poddaje dokładnemu ujednolicieniu, w celu przygotowania wsadu szklarskiego [25]. Na tym etapie najważniejsza jest odpowiednia czystość, aby nie doprowadzić do przypadkowego zanieczyszczenia zestawu szklarskiego. Zależnie od doboru składników oraz zastosowania odpowiednich dodatków otrzymuje się materiały szkliste o różnych właściwościach [26]. Odważony i ujednolicony zestaw szklarski umieszcza się w odpowiednich tyglach odpornych na wysoką temperaturę i poddaje procesowi topienia w piecach elektrycznych. Temperatura oraz czas procesu topienia szkieł tlenkowo-fluorkowych uzależniony jest od ich składu chemicznego. Porównanie podstawowych parametrów technologicznych przedstawiono w tabeli 2 [17, 27-40].

Tabela 2. Porównanie parametrów procesu wysokotemperaturowego topienia tlenkowo-fluorkowych materiałów szklistych domieszkowanych optycznie aktywnymi jonami lantanowców [17, 27-40].

Lp.	Skład matrycy szklistej (mol%)	Układ	Temperatura °C	Czas	Lit.
1.	89H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -10BaF <sub>2</sub> -1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	900	30 min	17
2.	49SiO <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30CaF <sub>2</sub> -1EuF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1400	-	27
3.	49SiO <sub>2</sub> -29Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -19CaF <sub>2</sub> -3EuF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1400	60 min	28
6.	50SiO <sub>2</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20ZnF <sub>2</sub> -20SrF <sub>2</sub> -1EuF <sub>3</sub>	SrF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1400	45 min	29
7.	60SiO <sub>2</sub> -15B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> O-10BaF <sub>2</sub> -5GdF <sub>3</sub> -0.1EuF <sub>3</sub>	SrF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1450	60 min	30
4.	50GeO <sub>2</sub> -40PbO-10PbF <sub>2</sub> -xEuF <sub>3</sub> , (x = 0.5; 1; 1.5; 2)	PbF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1050	20 min	31
5.	50SiO <sub>2</sub> -50PbF <sub>2</sub> -3EuF <sub>3</sub>	PbF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1050	45 min	32
8.	55SiO <sub>2</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -35PbF <sub>2</sub> -0.5ErF <sub>3</sub>	PbF <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup>	1200	30 min	33
9.	50GeO <sub>2</sub> -40PbO-10PbF <sub>2</sub> :2ErF <sub>3</sub>	PbF <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup>	1050	20 min	34
10.	50SiO <sub>2</sub> -xPbF <sub>2</sub> -(50-x)PbO-0.5ErF <sub>3</sub> (x = 20, 25, 30, 35, 40)	PbF <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup>	1000	15 min	35
11.	50GeO <sub>2</sub> -40PbO-10PbF <sub>2</sub> -1ErF <sub>3</sub> -2YbF <sub>3</sub>	PbF <sub>2</sub> :Yb <sup>3+</sup> -Er <sup>3+</sup>	1050	20 min	36
12.	60SiO <sub>2</sub> -10AlF <sub>3</sub> -10BaF <sub>2</sub> -10PbF <sub>2</sub> -(4.5-x) GdF <sub>3</sub> -5.5TbF <sub>3</sub> -xEuF <sub>3</sub> (x = 0, 0.5, 0.8, 1.0, 2.0)	PbF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> -Tb <sup>3+</sup>	1400	20 min	37
13.	xPbF <sub>2</sub> -(89-x)B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x = 8, 12, 16, 20, 24, 28, 34, 36)	PbF <sub>2</sub> :Tb <sup>3+</sup>	1150 - 1200	60 min	38
14.	30PbO-70PbF <sub>2</sub> -xTb <sup>3+</sup> (x = 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0)	PbF <sub>2</sub> :Tb <sup>3+</sup>	900 - 950	-	39
15.	99.5 (0.5SiO <sub>2</sub> -0.15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.35PbF <sub>2</sub> )-0.5ReF <sub>3</sub> (Re = Nd, Tm)	PbF <sub>2</sub> : Nd <sup>3+</sup> Tm <sup>3+</sup>	1200	30 min	40

Zestaw szklarski podczas wytopu przechodzi ze stanu stałego w fazę ciekłą. Przechłodzenie otrzymanej masy prowadzi do otrzymania pożądanej fazy szklistej (Rys. 3). Stop wylewany jest do odpowiednich form [25-26]. Zbyt wolne chłodzenie może doprowadzić do niekontrolowanej krystalizacji w całej objętości układu.

W tabeli 3 przedstawiono wybrane właściwości mieszanych szkieł tlenkowo-fluorkowych domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$  [41]. Szkła otrzymano klasyczną metodą wysokotemperaturowego topienia. Układ o składzie chemicznym  $40\text{SiO}_2\text{-}20\text{PbO-}30\text{PbF}_2\text{-}10\text{CdF}_2$  (% mol) domieszkowany  $\text{YbF}_3$  (1% mol) i  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (1% mol) poddano topieniu w temperaturze około  $900^\circ\text{C}$  [41].

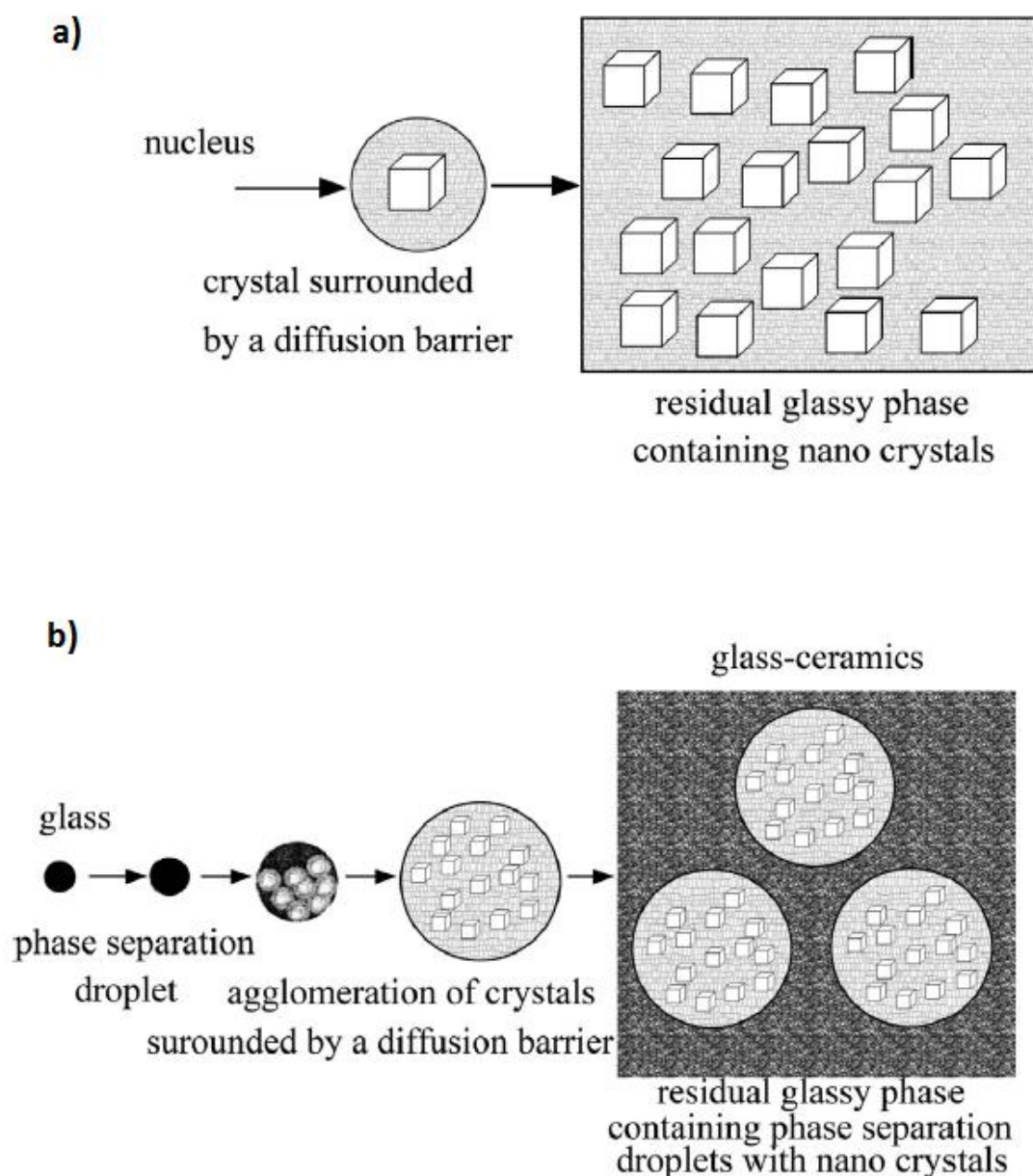
Tabela 3. Właściwości układu  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-CdF}_2$  domieszkowanego jonami  $\text{Eu}^{3+}$  oraz  $\text{Yb}^{3+}$  [41].

Parametr	Wartość
Temperatura topnienia	$900 \pm 50^\circ\text{C}$
Temperatura zeszklenia, $T_g$	$385^\circ\text{C}$
Temperatura krystalizacji, $T_p$	$508^\circ\text{C}$ , $(\text{Pb}, \text{Cd})\text{F}_2$
Gęstość, $\rho$	$5,26 \text{ g/cm}^3$
Rozszerzenie cieplne, $\alpha$	$10,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Współczynnik załamania światła, $n$	1,60 przy 650 nm
Pasmo wzbronione, $E_g$	$3.42 \pm 0.05 \text{ eV}$
Zawartość domieszek	$\text{Eu}_2\text{O}_3$ , $\text{YbF}_3$ (1.0% mol)
Stężenie $\text{Eu}^{3+}$ , $N_{\text{Eu}}$	$2,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
Stężenie $\text{Yb}^{3+}$ , $N_{\text{Yb}}$	$1,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
Współczynnik absorpcji, $\alpha_{\text{abs}}$	$0,8 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{Yb}^{3+}$ przy 960 nm) $2,2 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{Eu}^{3+}$ przy 400 nm)

Materiały szklano-ceramiczne po raz pierwszy otrzymał w połowie lat 50 XX wieku amerykański chemik Stanley Donald Stookey [2]. Analogiczne badania prowadzono także w Rosji. W 1958 roku rosyjski chemik I. J. Kitaigorodskii również otrzymał tego rodzaju materiały. Fakt ten otworzył drogę do dalszego rozwoju oraz poszerzenia zastosowań materiałów o nowych właściwościach fizyko-chemicznych. Od 1980 roku na szeroką skalę badano szklano-ceramiczne układy domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich oraz ich nowe, specyficzne właściwości [2]. Pierwsze tlenkowo-fluorkowe materiały szklano-ceramiczne z kubiczną fazą fluorkową ( $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ) domieszkowane jonami  $\text{Er}^{3+}$  i  $\text{Yb}^{3+}$  otrzymali Wang i Ohwaki w 1993 roku [2]. Układ ten połączył zalety glino-krzemianowej matrycy z niską energią drgań

fononów krystalicznej fazy fluorkowej, co otworzyło przed tymi materiałami nowe luminescencyjne możliwości aplikacyjne [2]. W 1999 roku Beall i Pinckney jako pierwsi opublikowali badania, w których otrzymano w materiałach szklano-ceramicznych fazę krystaliczną w skali nanometrycznej [2].

Materiały szklano-ceramiczne zawierające nanokryształy fluorkowe domieszkowane optycznie aktywnymi jonami lantanowców formowane są w procesie kontrolowanej krystalizacji wyjściowego szkła. W procesie tym otrzymane wcześniej szkło ponownie wygrzewa się w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia. Efektem tej obróbki cieplnej jest częściowa krystalizacja szkła i otrzymanie materiału szklano-ceramicznego zawierającego kryształy rozproszone w matrycy amorficznej [2]. Proces kontrolowanej obróbki termicznej materiałów szklistych może przebiegać w dwojaki sposób (Rys. 3) [2, 42]. W pierwszym przypadku następuje samoczynne formowanie się fazy krystalicznej oraz wzrost powstałych krystalitów (krystalizacja homogeniczna) [2]. W drugim przypadku, aby ułatwić przeprowadzenie procesu dewitryfikacji, do składu szkła dodawane są zarodki krystalizacji (krystalizacja heterogeniczna). W celu otrzymania fazy fluorkowej najczęściej wykorzystuje się fluorki metali. Związane jest to między innymi z temperaturą topnienia fluorków, która jest dużo niższa niż tlenków. Dodatkowo fluorki posiadają większą tendencję do krystalizacji niż tlenki, które pozostają w fazie amorficznej. Zaobserwowano, że dodanie do składu wyjściowego szkła fluorków lantanowców ( $RF_3$ ) zmniejsza stabilność matryc szklistych oraz prowadzi często do częściowej krystalizacji układu [2, 42]. Fluorki lantanowców mogą również działać jako zarodki krystalizacji, dlatego w niektórych przypadkach obserwowano powstanie dodatkowych faz krystalicznych. W większości przypadków fluorki lantanowców nie ulegają krystalizacji jako oddzielne nano-fazy, lecz „wchodzą” do utworzonych kryształów fluorkowych [2, 42]. W celu otrzymania nanokryształów fluorkowych wprowadza się do składu szkła dodatki w postaci niefluorkowych domieszek katalitycznych takich jak  $NiO$  lub  $Sb_2O_3$ , które ułatwiają przeprowadzenie procesu krystalizacji, ale nie wbudowują się do utworzonej fazy krystalicznej [2, 42]. Schematyczne ujęcie procesu krystalizacji prowadzącej do powstania układu szklano-ceramicznego przedstawia rysunek 3 [2].



Rys. 3. Schemat mechanizmu krystalizacji: a) homogenicznej, b) heterogenicznej [2].

Materiały szklano-ceramiczne zawierające nanokryształy fluorkowe do celów optycznych powinny charakteryzować się odpowiednią przepuszczalnością. Hopper wykazał, że aby materiały szklano-ceramiczne spełniały ten wymóg muszą zawierać nanokryształy o wielkości nie przekraczającej 30 nm, natomiast różnica pomiędzy współczynnikiem załamania światła fazy krystalicznej i fazy szklistej nie powinna przekraczać wartości 0,3 [2]. Jeżeli otrzymane kryształy są mniejsze niż długość fali światła widzialnego, wówczas materiały szklano-ceramiczne traktowane są jako

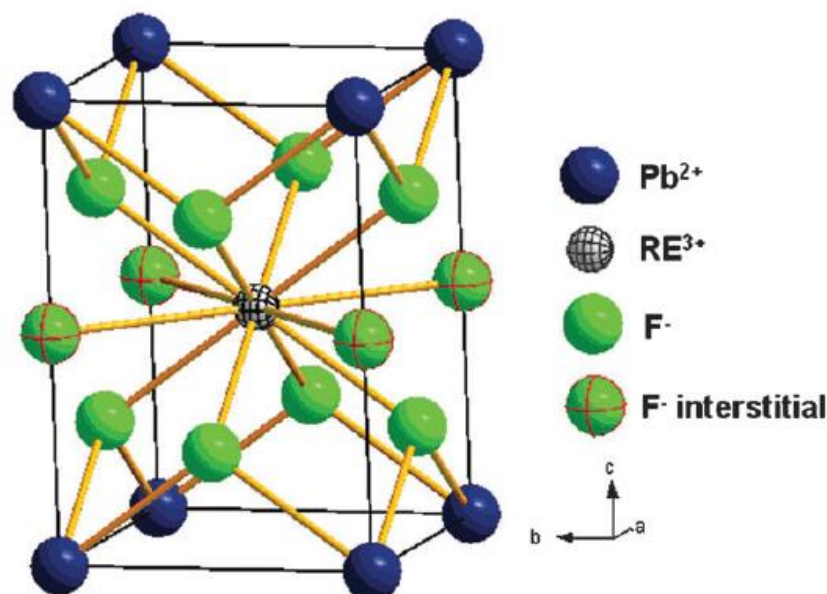
transparentne [2]. Naukowcy skupili swoją uwagę na syntezie transparentnych materiałów szklano-ceramicznych zawierających nanokryształy rzędu 10-30 nm, gdyż tak małe nanokryształy powodują minimalne rozproszenie światła [2]. Optyczna jednorodność materiałów szklano-ceramicznych może być osiągnięta, gdy ich fazy krystaliczne są izotropowe [2], co ma miejsce przy kubicznej, heksagonalnej lub tetragonalnej symetrii kryształów. W tlenkowo-fluorkowych materiałach szklistych prekursorem fazy krystalicznej najczęściej są fluorki typu  $MF_2$  ( $PbF_2$ ,  $CdF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ ,) lub  $LaF_3$ ,  $NaYF_4$  oraz  $LiYF_4$  [2]. W trakcie procesu wygrzewania w miarę wzrostu temperatury następuje swobodny wzrost pojedynczych kryształów fluorkowych. Powstają materiały szklano-ceramiczne, w których nanokryształy fluorkowe sąsiadują z obszarami o budowie amorficznej (faza szklista) [2, 42]. W celu otrzymania materiałów szklano-ceramicznych zawierających nanokryształy fluorkowe najczęściej wykorzystuje się mieszane szkła tlenkowo - fluorkowe (krzemianowe, germanianowe, fosforanowe, boranowe, tellurowe) oraz halogenkowe. Materiały te różnią się właściwościami fizyko-chemicznymi oraz optycznymi. Różnice wartości współczynnika załamania światła w tych szklach przedstawiono w tabeli 4 [2,43-44].

Tabela 4. Porównanie współczynnika załamania światła dla różnych rodzajów szkieł [2, 43-44].

Rodzaj szkła	Współczynnik załamania światła	Literatura
Krzemianowe	1,40 – 1,55	2
Germanianowe	1,60 – 1,70	2
Boranowe	1,76	2
Tellurowe	>1,85	43
Fluorkowe	1,48 – 1,54	44

Materiały szklano-ceramiczne mogą być pojedynczo, podwójnie lub nawet potrójnie domieszkowane jonami pierwiastków ziem rzadkich, w celu uzyskania materiałów optycznych o właściwościach odpowiednich dla różnych zastosowań fonicznych. Długość promieni jonowych jonów lantanowców (88,5 – 117,2 pm) zbliżone są do długości promienia jonowego jonów fluoru (119 pm), dlatego jony pierwiastków ziem rzadkich często wbudowują się we fluorkową fazę krystaliczną w materiałach szklano-ceramicznych [2, 42, 45]. Budowę komórki nanokryształu fluorkowego przedstawiono na rysunku 4 [45].





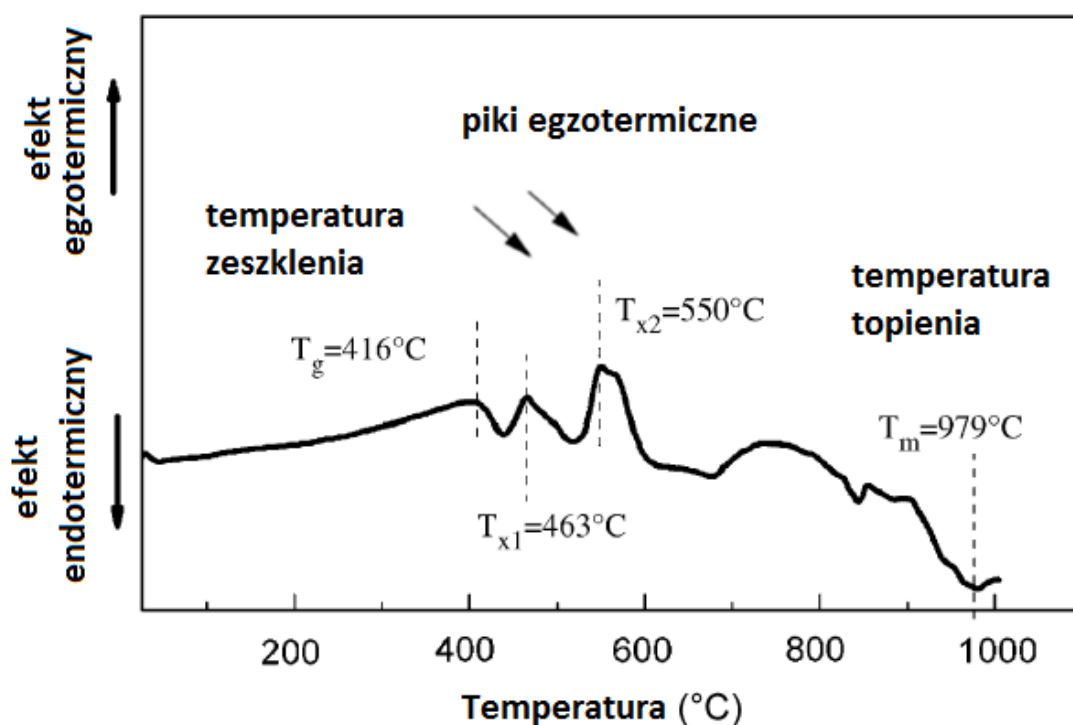
Rys. 4. Komórka nanokryształu fluorkowego domieszkowanego jonem lantanowca [45].

Jeżeli domieszka optycznie aktywna wbuduje się w strukturę kryształu, ze względu na zmianę jej bezpośredniego otoczenia z amorficznego na krystaliczne, obserwuje się wydłużenie czasów życia poziomu wzbudzonego jonów lantanowca, wzrost intensywności oraz zawężenie linii spektralnych. Często w wyniku obróbki cieplnej jony lantanowców mogą pozostać w matrycy szklistej lub też wbudować się w obie fazy krystaliczną i amorficzną, co nie jest już tak korzystne z punktu widzenia właściwości optycznych. W przypadku otrzymania kilku faz krystalicznych obserwuje się poszerzenie linii spektralnych oraz skrócenie czasów życia poziomu wzbudzonego jonów lantanowców.

Materiały szklano-ceramiczne mogą być także otrzymywane poprzez wywołanie częściowej krystalizacji w trakcie procesu chłodzenia materiałów szklistych [2]. Jednakże technika ta jest o wiele rzadziej stosowana w porównaniu do procesu kontrolowanej, kierowanej krystalizacji szkła.

Proces otrzymywania materiałów szklano-ceramicznych zawierających nanokryształy fluorkowe determinowany jest przez odpowiedni dobór temperatury wygrzewania materiałów szklistych oraz czasu wygrzewania. Na podstawie analizy termicznej badanego układu wyznacza się temperaturę, w jakiej prowadzi się proces kontrolowanej obróbki termicznej materiałów szklistych. W tym celu najczęściej wykorzystuje się metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) lub termicznej analizy różnicowej (DTA) (Rys. 5). Badania termiczne pozwalają wyznaczyć zakresy

temperaturowe, w których właściwości szkieł ulegają zmianom. Na podstawie krzywej DSC lub DTA można określić temperaturę zeszklenia ( $T_g$ ), temperaturę początku krystalizacji ( $T_x$  lub  $T_c$ ) oraz temperaturę topnienia ( $T_m$ ) badanej próbki [2]. Proces obróbki termicznej szkieł tlenkowo-fluorkowych prowadzi się w zakresie pomiędzy temperaturą transformacji, a temperaturą krystalizacji tych szkieł.



Rys. 5. Krzywa DTA dla tlenkowo-fluorkowych matryc szklistych o składzie 50 SiO<sub>2</sub> – 50 PbF<sub>2</sub> – 3EuF<sub>3</sub> (% mol) [32].

Na przedstawionej krzywej DTA temperatura zeszklenia ( $T_g$ ) mieszanych szkieł tlenkowo-fluorkowych wynosi 416°C i zarejestrowana jest jako słaby endotermiczny efekt. Krystalizacja badanego szkła przebiega wielostopniowo [32]. Na krzywej DTA przy temperaturze 463°C oraz 550°C zaobserwowano efekty egzotermiczne związane z krystalizacją szkła. Pierwszy pik  $T_{x1}$  związany jest z utworzeniem kryształów PbF<sub>2</sub>, natomiast drugi pik  $T_{x2}$  odpowiada za krystalizację matrycy [32]. Na podstawie przeprowadzonych badań termicznych Autorzy publikacji, aby uzyskać przezroczyste materiały szklano-ceramiczne, poddali wyjściowe szkło procesowi wygrzewania w czasie 2h w temperaturach: 400°C, 420°C, 440°C oraz 460°C. W efekcie otrzymano nanokryształy o strukturze kubicznej  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> domieszkowane jonami Eu<sup>3+</sup>, których rozmiar wahał się w granicach od 3 nm do 23 nm (Tabela 5) [32].

Tabela 5. Nanokryształy  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> domieszkowane jonami Eu<sup>3+</sup> [32].

Temperatura wygrzewania	Rozmiar nanokryształów
400 °C	3,4 ± 0,3
420 °C	6,3 ± 0,5
440 °C	9,6 ± 0,6
460 °C	23,7 ± 1,7

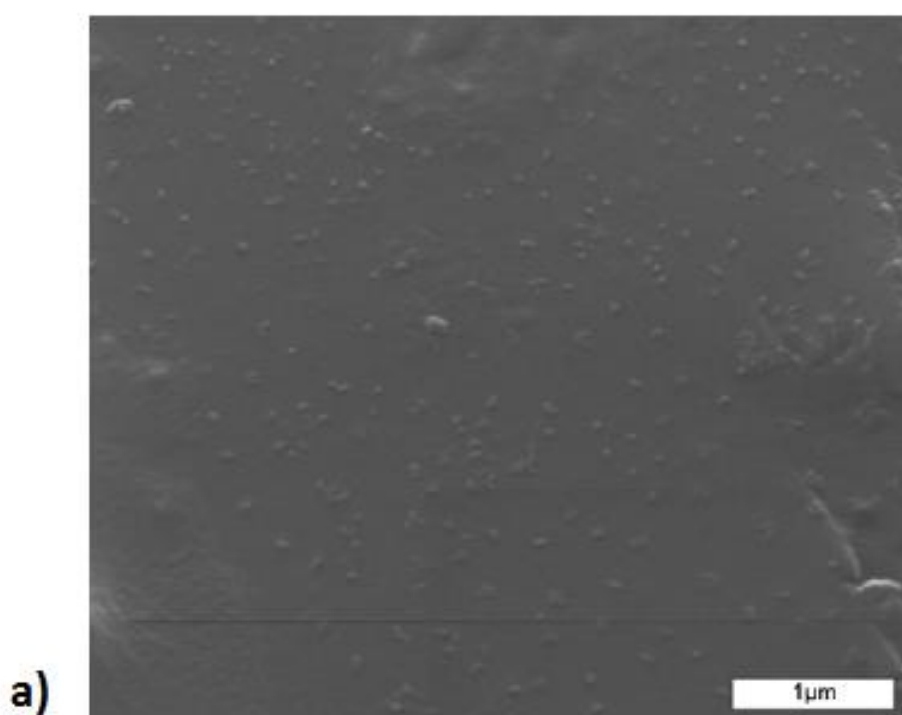
Wielkość otrzymanych kryształów zależy bezpośrednio od czasu oraz temperatury wygrzewania materiałów szklistych. Na podstawie powyższych danych literaturowych można wnioskować, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania próbek, podczas procesu obróbki termicznej, wielkość uzyskanych kryształów jest coraz większa [32]. Analiza termiczna DTA ma pewną przewagę nad badaniami DSC, które pozwalają na określenie podstawowych cech temperaturowych materiałów szklistych [2]. Wykorzystując metodę DTA można dodatkowo ustalić korelację pomiędzy skłonnością do krystalizacji szkieł a ich składem chemicznym; ustalić temperaturę, w jakiej formują się różne fazy krystaliczne oraz zbadać wpływ domieszek na proces krystalizacji badanych układów [2]. Na podstawie krzywych DTA stwierdzono, że wprowadzenie jonów pierwiastków ziem rzadkich do próbki powoduje uzyskanie efektu egzotermicznego w niższych temperaturach [2]. Jednakże Luo oraz Jego współpracownicy zaobserwowali, że wzrost stężenia jonów Eu<sup>3+</sup> w próbce może powodować stały wzrost temperatury zeszklenia, temperatury początku krystalizacji oraz energii aktywacji procesu krystalizacji w badanym układzie [2].

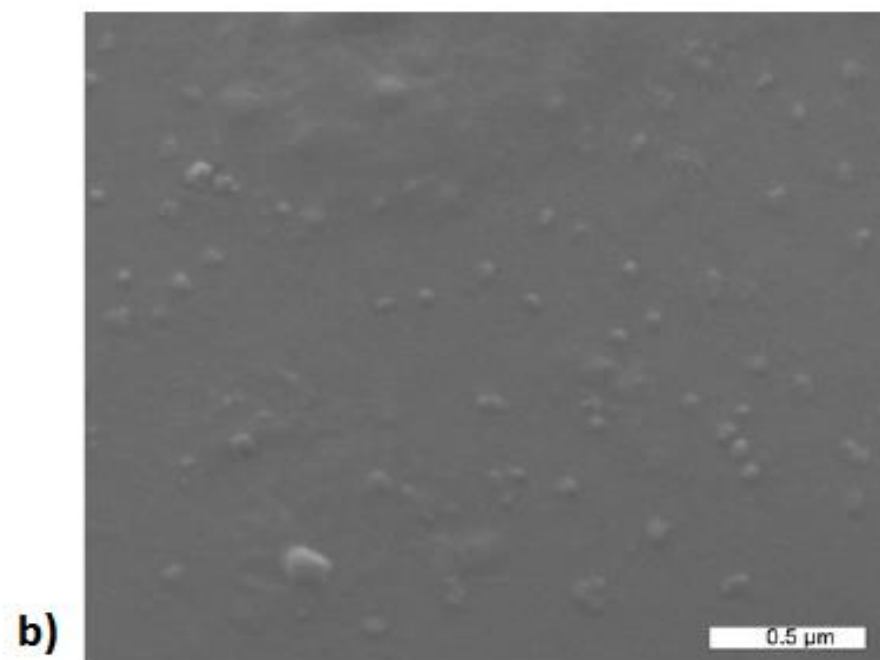
Jak wynika z danych literaturowych wielkość otrzymanych nanokryształów fluorkowych zależy od składu materiałów wyjściowych oraz od doboru warunków wygrzewania. Oprócz temperatury wygrzewania bardzo istotny jest również czas obróbki termicznej, co potwierdzają badania przeprowadzone przez M. Secu i współpracowników. Otrzymali oni układ zawierający nanokryształy CaF<sub>2</sub> domieszkowane jonami Eu<sup>3+</sup> [28]. Wyjściowe szkła tlenkowo-fluorkowe o składzie chemicznym wyrażonym w procentach molowych 49SiO<sub>2</sub>-29Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-19CaF<sub>2</sub>-3EuF<sub>3</sub> otrzymano metodą wysokotemperaturowego topienia. Szkła topiono w tyglach korundowych, w temperaturze 1400°C w ciągu 1 godziny. Otrzymany materiał szklisty poddano następnie wygrzewaniu w temperaturze 730°C w czasie 5 i 15 min oraz w temperaturze 760°C w ciągu 45 min (Tabela 6) [28].

Tabela 6. Porównanie procesu wygrzewania dla układu  $\text{CaF}_2$  domieszkowanego jonami  $\text{Eu}^{3+}$  [28].

Temperatura wygrzewania	Czas wygrzewania	Rozmiar krystalitów
730°C	5 min	35 nm
730°C	15 min	45 nm
760°C	45 min	130 nm

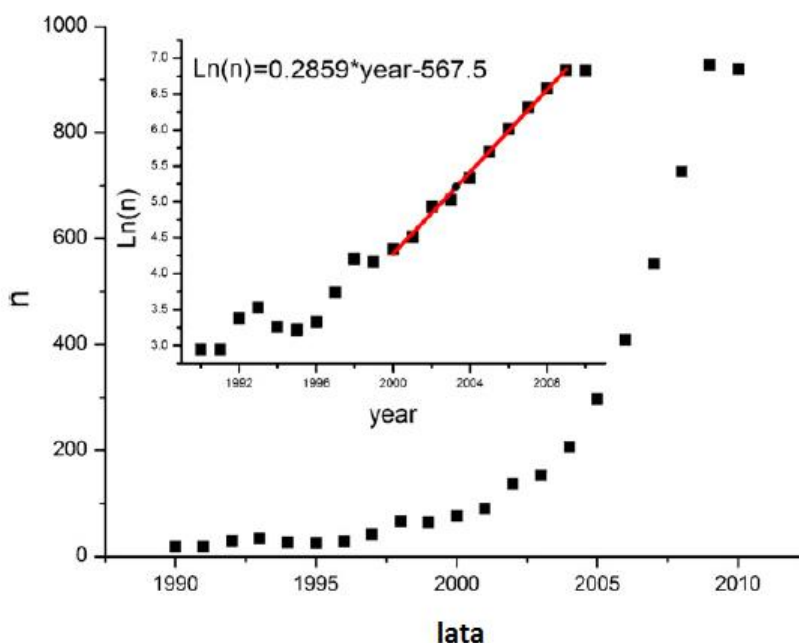
W wyniku wygrzewania materiału szklatego w temperaturze 730°C (w obu podanych czasach) otrzymano nanokryształy  $\text{CaF}_2$  zawierające jony domieszki optycznie aktywnej -  $\text{Eu}^{3+}$  (Tabela 6) [28]. Zwiększenie czasu wygrzewania z 5 do 15 minut spowodowało wzrost wielkości nanokryształów  $\text{CaF}_2$  z 35 nm do 45 nm. W efekcie podwyższenia temperatury wygrzewania do 760°C oraz znacznego wydłużenia czasu wygrzewania do 45 minut otrzymano kryształy o wielkości 130 nm [28] (Rys. 6) [28].





Rys. 6. Zdjęcia mikroskopowe SEM materiałów szklano-ceramicznych zawierających nanokryształy  $\text{CaF}_2$  wygrzewanych w temperaturze  $730^\circ\text{C}$  przez 15 minut; a) powiększenie  $1\mu\text{m}$ , b) powiększenie  $0,5\mu\text{m}$  [28].

Szybko rozwijająca się w ostatnich latach nanotechnologia, a także rosnące wymagania rynku optycznego wymuszają poszukiwania nanomateriałów o precyzyjnie zaprojektowanych właściwościach optycznych. W ciągu ostatnich dwóch dekad obserwuje się gwałtowny wzrost zainteresowania nanokryształami fluorkowymi oraz kładzie silny nacisk na ich potencjalne zastosowanie w optoelektronice (Rys. 7) [2].



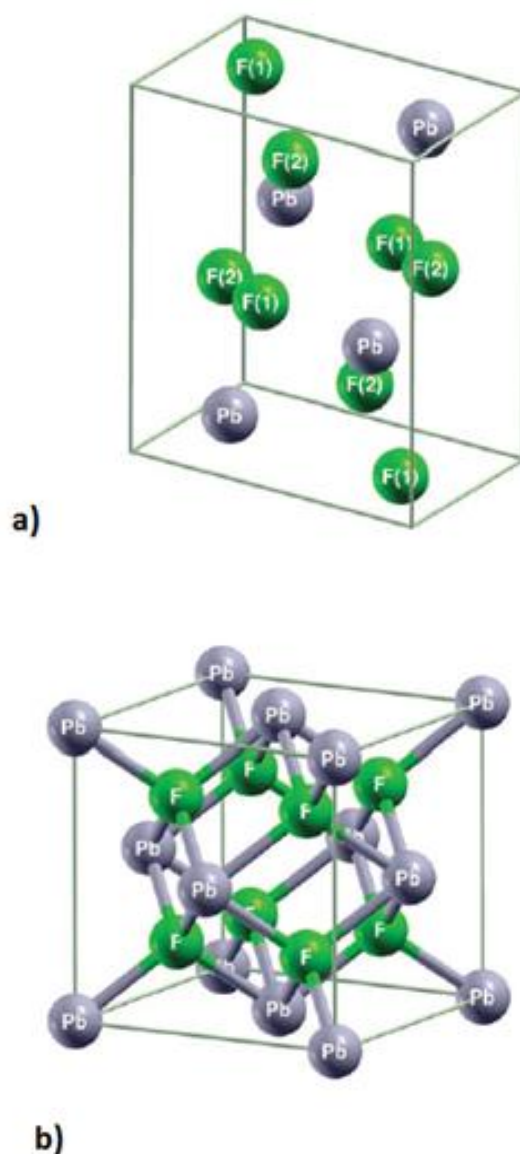
Rys. 7. Ilość publikacji na temat nanokryształów fluorkowych w latach 1990 – 2010 [42].

Nanokryształy  $\text{PbF}_2$  ze względu na swoje właściwości optyczne wyróżniają się na tle pozostałych układów fluorkowych, dzięki czemu zyskały uznanie i są bardzo chętnie wykorzystywane do produkcji materiałów optycznych. Fluorek ołowiu charakteryzuje się wysoką gęstością, niskim współczynnikiem załamania światła, niską energią drgań fononów oraz dobrą transmisją w szerokim zakresie długości fal, dzięki czemu znalazł szerokie zastosowanie w optoelektronice (Tabela 7) [46-59].

Tabela 7. Porównanie właściwości optycznych i mechanicznych układów fluorkowych [46-59].

Lp.	Układ	Właściwości	Literatura
1.	$\text{PbF}_2$	- wysoka gęstość ( $7,77 \text{ g/cm}^3$ ),	[46]
		- krótka długość promieniowania ( $0,93 \text{ g/cm}^3$ ),	[46]
		- wysoka przepuszczalność w obszarze UV ( $1,998$ przy $300 \text{ nm}$ ),	[46]
		- niska energia drgań fononów ( $<250 \text{ cm}^{-1}$ )	[47]
		- niski współczynnik załamania światła ( $n=1,76$ ),	[48]
		- temperatura topnienia $855^\circ\text{C}$ ,	[48]
		- dobra transmisja w szerokim zakresie długości fal (od $0,25 \mu\text{m}$ do $11 \mu\text{m}$ )	[48]
2.	$\text{CaF}_2$	- przewodność $\beta\text{PbF}_2$ ( $5 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej)	[49]
		- niski współczynnik załamania światła,	[50]
		- niska energia drgań fononów ( $280 \text{ cm}^{-1}$ ) i/lub ( $328 \text{ cm}^{-1}$ ) i/lub ( $450 \text{ cm}^{-1}$ ),	[50-52]
		- dobra transmisja w szerokim zakresie długości fal (od $0,2$ do $10 \mu\text{m}$ ),	[52]
		- wysoka przepuszczalność w obszarze UV-IR,	[53-56]
		- wysoka odporność chemiczna,	[55]
		- niska higroskopijność,	[55]
3.	$\text{BaF}_2$	- stabilny do temperatury $600^\circ\text{C}$ ,	[56]
		- niska energia drgań fononów ( $346 \text{ cm}^{-1}$ ),	[57]
		- stabilny do temperatury $1000 - 1200^\circ\text{C}$ ,	[58]
4.	$\text{SrF}_2$	- dobra transmisja w szerokim zakresie długości fal (od $0,3$ do $9,5 \mu\text{m}$ )	[58]
		- niska energia drgań fononów ( $360 \text{ cm}^{-1}$ ),	[59]
		- niska higroskopijność,	[59]
		- wytrzymałość mechaniczna,	[59]

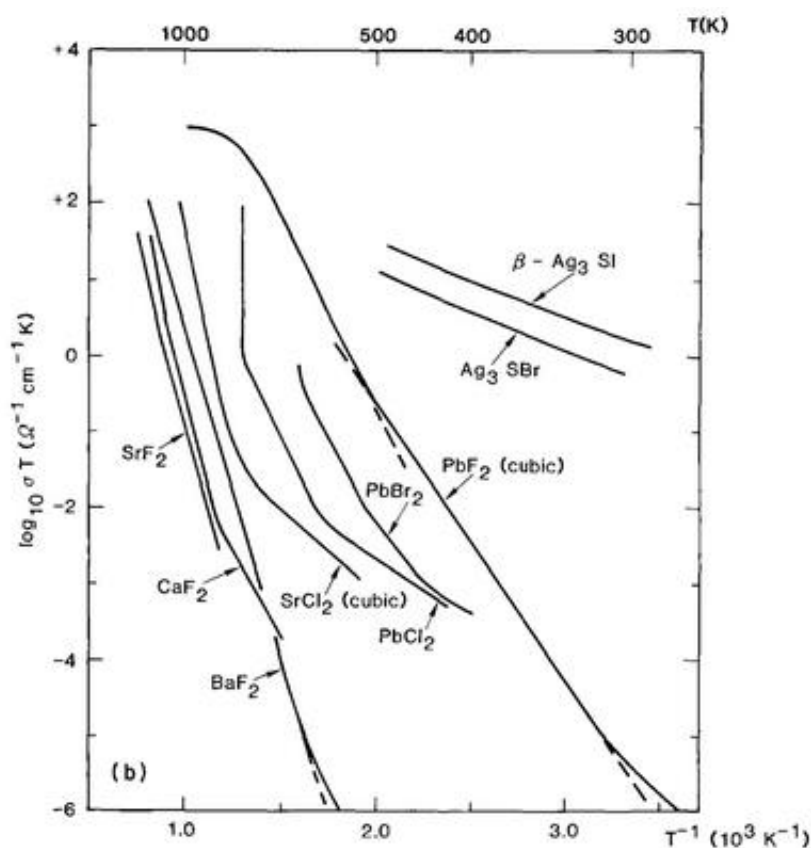
Fluorek ołowiu ( $\text{PbF}_2$ ) występuje w dwóch głównych odmianach - strukturach krystalicznych: rombowej ( $\alpha\text{-PbF}_2$ ) oraz regularnej ( $\beta\text{-PbF}_2$ ) (Rys. 8) [60-62]. Obie formy charakteryzują się interesującymi właściwościami fizyko-chemicznymi. Odmiana  $\alpha\text{-PbF}_2$  ze względu na właściwości luminescencyjne jest obiecującym materiałem wykorzystywanym do budowy detektorów, natomiast struktura  $\beta\text{-PbF}_2$  posiada niską temperaturę przejścia  $T_c \approx 710 \text{ K}$ , dzięki czemu idealnie nadaje się do budowy przewodników jonowych [60].



Rys. 8. Struktura krystaliczna PbF<sub>2</sub>: a) odmiana rombowa  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>, b) odmiana regularna  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> [60].

W odpowiednich warunkach można także otrzymać rzadką heksagonalną fazę PbF<sub>2</sub>. Struktura regularna  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, która uważana jest za najbardziej stabilną, krystalizuje w ciśnieniu atmosferycznym. Jej temperatura topienia wynosi  $T_m \approx 1103$  K [60]. Dodatkowo forma  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> w wysokiej temperaturze staje się przewodnikiem superjonowym. W odpowiednich warunkach możliwa jest przemiana struktury  $\alpha \leftrightarrow \beta$ . Przejście formy rombowej w formę regularną:  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\beta$ -PbF<sub>2</sub> odbywa się w temperaturze około 610 K oraz przy ciśnieniu atmosferycznym [61–62]. Natomiast odwrotna transformacja struktury regularnej w rombową  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> możliwa jest przy ciśnieniu  $\sim 0,4 - 0,5$  GPa oraz w temperaturze 300 K [60, 63]. Kryształy PbF<sub>2</sub>

charakteryzują się wysokim przewodnictwem jonowym. Jest ono znacznie wyższe niż dla pozostałych kryształów typu  $RX_2$  (Rys. 9) [63].



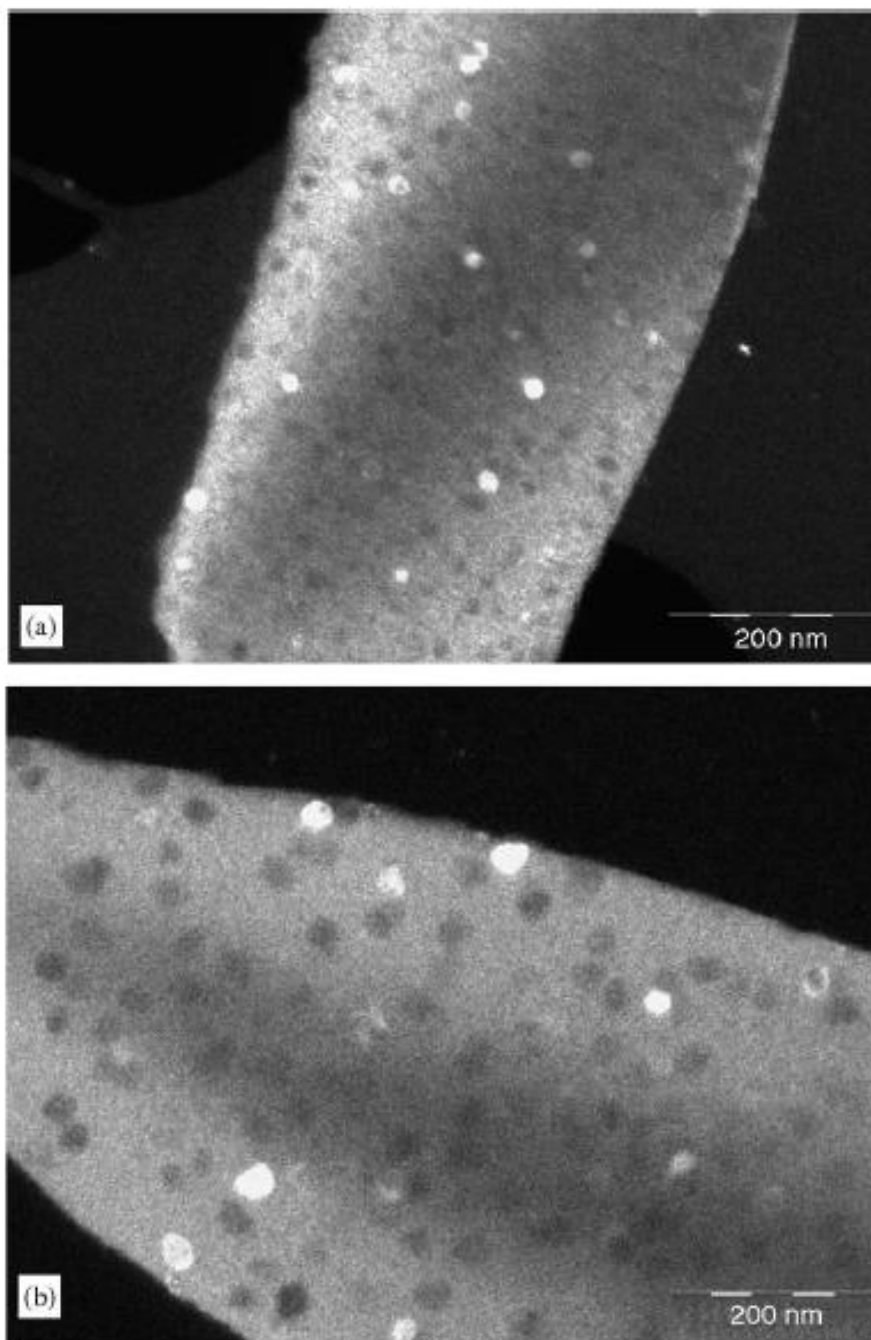
Rys. 9. Porównanie przewodnictwa jonowego kryształów  $PbF_2$  oraz kryształów typu  $RX_2$  [63].

Najwięcej doniesień literaturowych znaleźć można na temat nanokryształów  $PbF_2$  domieszkowanych jonami  $Er^{3+}$  (Tabela 8) [33-35, 64-67]. W pracach tych skupiono się na otrzymaniu fazy regularnej  $\beta$ - $PbF_2$ . Kawamoto i współpracownicy otrzymali w mieszanych tlenkowo-fluorkowych szklach krzemianowych, klasyczną metodą wysokotemperaturowego topienia z późniejszą obróbką termiczną, nanokryształy  $\beta$ - $PbF_2$  domieszkowane jonami  $Er^{3+}$  o wielkości 13 nm [64]. Aseev i współpracownicy otrzymali kryształy  $PbF_2$  wielkości 16 oraz 40 nm w zależności od zastosowanego czasu obróbki termicznej [65]. Zeng i współpracownicy uzyskali nanokryształy  $PbF_2$  aktywowane jonami  $Er^{3+}$  o wielkości 10-15 nm [35]. W wyniku wygrzewania wyjściowych szkieł ołowiowo-germanianowych domieszkowanych jonami  $Er^{3+}$  otrzymano transparentne materiały szklano-ceramiczne, w których stwierdzono obecność nanokryształów  $PbF_2$  o wielkości 5 - 32 nm (Rys. 10) [34, 66].



Tabela 8. Porównanie parametrów obróbki termicznej tlenkowo-fluorkowych materiałów szklano-ceramicznych zawierających nanokryształy PbF<sub>2</sub> domieszkowane jonami Er<sup>3+</sup> [34-35, 65-66].

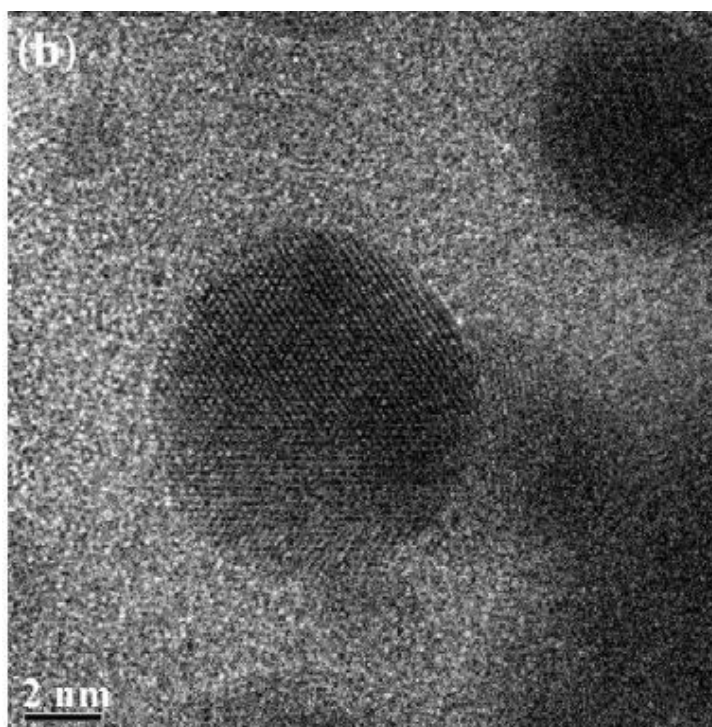
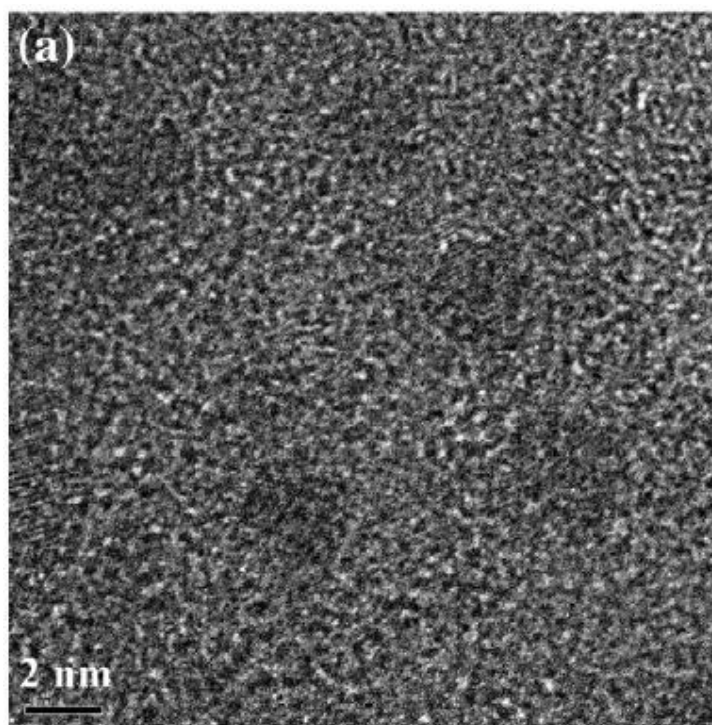
Skład matrycy szklistej (% mol)	Wytop		Wyrzewanie		β-PbF <sub>2</sub> [nm]	Lit.
	Temp. °C	Czas	Temp. °C	Czas		
30SiO <sub>2</sub> –18PbF <sub>2</sub> –15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –5ZnF <sub>2</sub> –29CdF <sub>2</sub> –3YF <sub>3</sub> –xErF <sub>3</sub> x=1; 1,5; 3	1050	30 min	475 475	2 h 10 h	16 40	65
50SiO <sub>2</sub> –xPbF <sub>2</sub> –(50–x)PbO–0,5ErF <sub>3</sub> x = 20; 25; 30; 35; 40	1000	15 min	15 °C > T <sub>g</sub>	3 h	10-15	35
50GeO <sub>2</sub> –40PbO–10PbF <sub>2</sub> –2ErF <sub>3</sub>	1050	20 min	355	10 h	16	34
			365	10 h	21	
			395	10 h	32	
60PbGeO <sub>3</sub> –10PbF <sub>2</sub> –30CdF <sub>2</sub> –xErF <sub>3</sub> x= 0,1; 0,5; 1	800	30 min	324	60 h	5-10	66

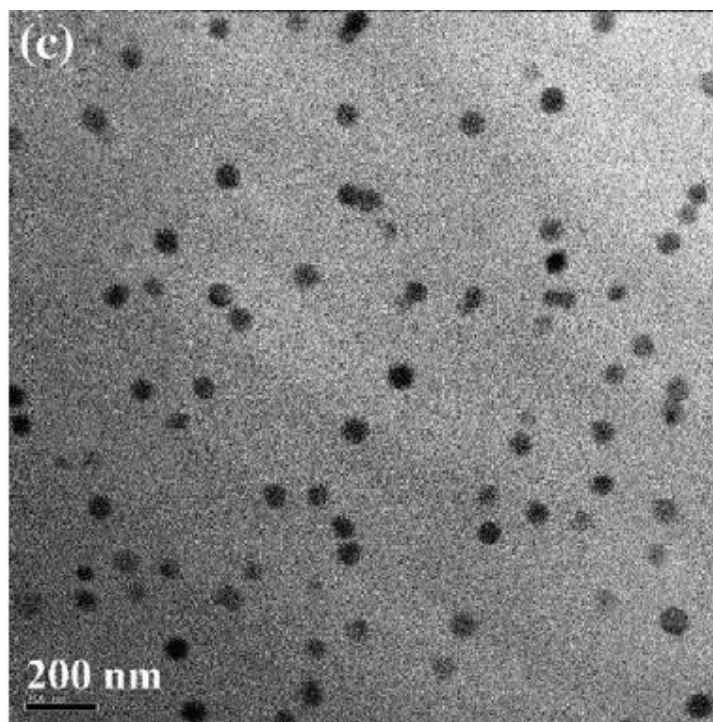


Rys. 10. Materiały szklano-ceramiczne (o wyjściowym składzie  $50\text{GeO}_2\text{--}40\text{PbO--}10\text{PbF}_2\text{--}2\text{ErF}_3$ ) zawierające nanokryształy  $\text{PbF}_2\text{:Er}^{3+}$  wygrzewane w temperaturze: a)  $355^\circ\text{C}$  w czasie 10h (16 nm), b)  $395^\circ\text{C}$  w czasie 10h (32 nm) [34].

Z. Pan i współpracownicy [67] dla wyjściowych tlenkowo-fluorkowych szkieł germanianowych o składzie chemicznym  $60\text{GeO}_2\text{--}20\text{PbO--}10\text{PbF}_2\text{--}10\text{CdF}_2\text{--}0,2\text{Er}_2\text{O}_3$  (% mol) oraz tlenkowo-fluorkowych szkieł tellurowo-germanianowych o składzie chemicznym  $30\text{TeO}_2\text{--}30\text{GeO}_2\text{--}20\text{PbO--}10\text{PbF}_2\text{--}10\text{CdF}_2\text{--}0,2\text{Er}_2\text{O}_3$  (%mol) wygrzewanych odpowiednio w temperaturach  $425^\circ\text{C}$  i  $345^\circ\text{C}$  w ciągu 5h i 20h otrzymali nanokryształy  $\beta\text{-PbF}_2$  domieszkowane jonami  $\text{Er}^{3+}$ .

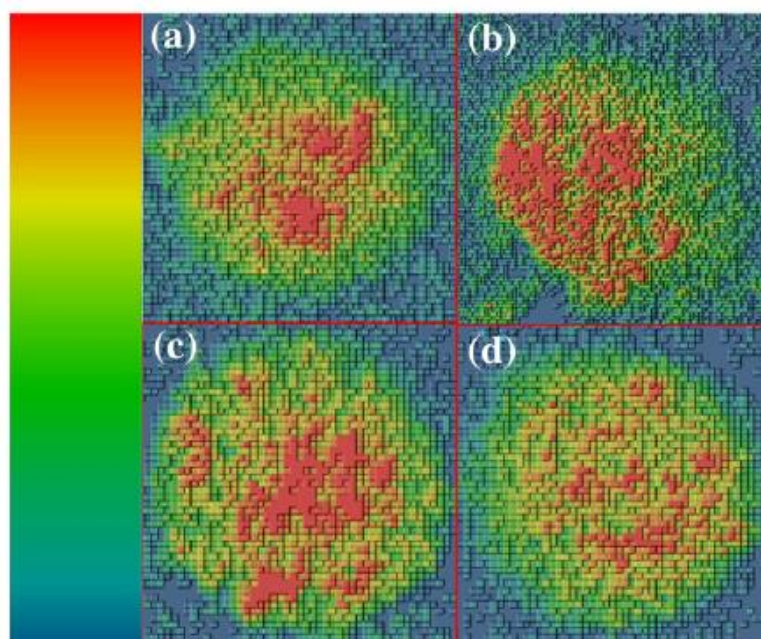
Autorzy publikacji “Direct imaging of inhomogeneous distribution of  $\text{Er}^{3+}$  ions in lead fluoride nanocrystals” otrzymali nanokryształy  $\text{PbErF}_5:\text{Er}^{3+}$  o strukturze tetragonalnej (Rys. 11) [33]. Najlepszy efekt osiągnięto wygrzewając wyjściowe szkła w temperaturze  $490^\circ\text{C}$  w ciągu 1 h. Otrzymano wówczas nanokryształy o wielkości od 2 do 5 nm rozproszone w matrycy szklistej [33].





Rys. 11. Zdjęcie mikroskopowe TEM nanokryształów  $\text{PbErF}_5:\text{Er}^{3+}$  wygrzewanych w temperaturze  $490^\circ\text{C}$  przez: a) 1 godz., b) 2 godz., c) 10 godz. [33].

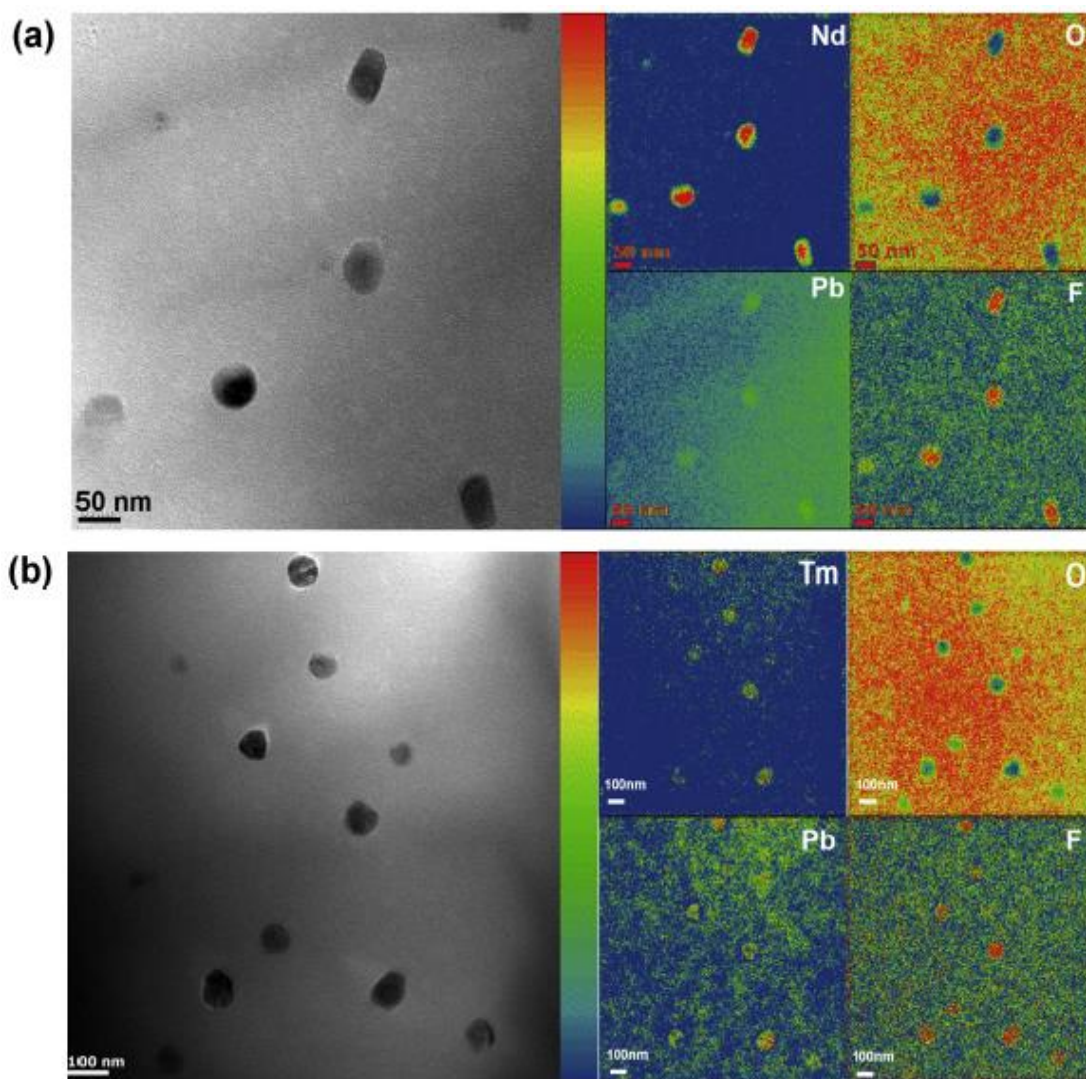
Zaobserwowano także, że przy tak dobranych parametrach procesu obróbki termicznej jony erbu najbardziej skutecznie wbudowały się do powstających nanokryształów. Wydłużenie czasu wygrzewania spowodowało nierównomierny rozkład jonów  $\text{Er}^{3+}$  w fazie krystalicznej (Rys. 12) [33].



Rys. 12. Rozkłady jonów  $\text{Er}^{3+}$  w czterech nanokryształach  $\text{PbErF}_5$  wygrzewanych w temperaturze  $490^\circ\text{C}$  przez 10 h. Skala koloru stężenia jonów  $\text{Er}^{3+}$ : kolor czerwony - stężenie wysokie, kolor niebieski – stężenie niskie [33].



Zhang i współpracownicy otrzymali nanokryształy  $\text{PbF}_2$  o strukturze regularnej domieszkowane jonami  $\text{Nd}^{3+}$  oraz  $\text{Tm}^{3+}$  [40]. Tlenkowo-fluorkowe szkła o następującym składzie chemicznym  $99,5(0,5\text{SiO}_2-0,15\text{Al}_2\text{O}_3-0,35\text{PbF}_2)-0,5\text{ReF}_3$  gdzie: ( $\text{Re} = \text{Nd}, \text{Tm}$ ) topiono w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$  przez 30 min. Następnie otrzymane szkła wygrzewano w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  przez 10h. Wielkości oraz kształt uzyskanych faz krystalicznych oszacowano z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Wykazano, że w przypadku układu  $\text{PbF}_2$  domieszkowanego jonami  $\text{Nd}^{3+}$  wielkość fazy krystalicznej wynosiła  $\sim 50\text{-}70\text{ nm}$ . Natomiast w układzie domieszkowanym jonami  $\text{Tm}^{3+}$  uzyskano kryształy o wielkości około  $80\text{-}100\text{ nm}$ . W przypadku obu układów zaobserwowano wbudowanie się domieszek optycznie aktywnych w fazę krystaliczną (Rys. 13).



Rys. 13. Rozkład EELS dla jonów: a)  $\text{Nd}^{3+}$ , b)  $\text{Tm}^{3+}$ . Skala koloru stężenia jonów lantanowców: kolor czerwony - stężenie wysokie, kolor niebieski – stężenie niskie [40].

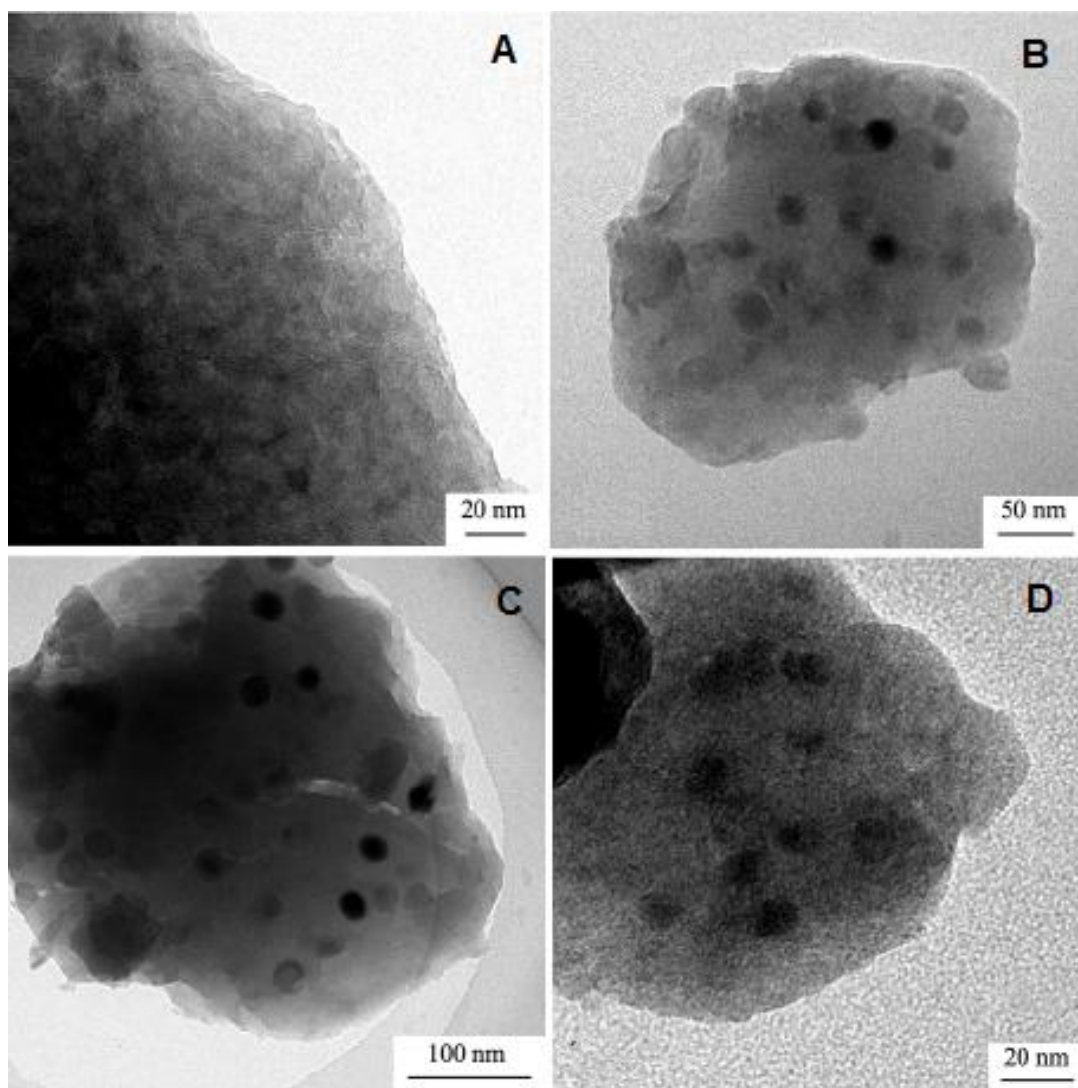
Dla układu  $\text{PbF}_2$  domieszkowanego jonami  $\text{Nd}^{3+}$  zaobserwowano większe podobieństwo do układu teoretycznego (JCPDS nr 72-2304). Związane jest to z długością promienia jonowego jonów  $\text{Nd}^{3+}$  (112 pm), które posiadają zbliżoną wartość promienia jonowego do jonów  $\text{Pb}^{2+}$  (129 pm) w porównaniu z jonami  $\text{Tm}^{3+}$  (99 pm). Dodatkowo zauważono większą gęstość układu zawierającego jony  $\text{Tm}^{3+}$  niż w przypadku układu domieszkowanego trójwartościowymi jonami  $\text{Nd}^{3+}$  [40].

Spośród wszystkich jonów lantanowców dużą popularnością cieszą się trójwartościowe jony  $\text{Eu}^{3+}$  oraz  $\text{Tb}^{3+}$ , które pełnią rolę sond spektroskopowych. Jony europu wyróżniają się intensywną emisją w zakresie światła widzialnego o barwie czerwonej i wykorzystywane są w telekomunikacji przy produkcji światłowodów [41, 68]. Jony terbu jako emitery światła zielonego wykorzystywane są na szeroką skalę przy budowie lamp fluorescencyjnych, ogniw słonecznych oraz wyświetlaczy [69-71]. Materiały szklano-ceramiczne zawierające nanokryształy fluorkowe domieszkowane jonami lantanowców najczęściej otrzymuje się konwencjonalną metodą wysokotemperaturowego topienia, z późniejszą obróbką termiczną wyjściowych szkieł.

Do tej pory skoncentrowano się na otrzymaniu klasyczną metodą wysokotemperaturową układów zawierających nanokryształy:  $\text{LaF}_3$  [72-73],  $\text{BaGdF}_5$  [74],  $\text{GdF}_3$  [75],  $\text{CaF}_2$  [27-28],  $\text{BaF}_2$  [17] oraz  $\text{SrF}_2$  [29] domieszkowane jonami  $\text{Eu}^{3+}$ . W przypadku układów domieszkowanych jonami  $\text{Tb}^{3+}$  otrzymano materiały szklano-ceramiczne zawierające fazę krystaliczną  $\text{BaF}_2$  [76] oraz  $\text{CaF}_2$  [77].

Poniżej przedstawiono przykładowe zdjęcie wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM, na którym widać różne układy nanokryształów fluorkowych domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  otrzymane przez Qiao oraz współpracowników (Rys. 14). W wyniku obróbki termicznej wyjściowych szkieł autorzy uzyskali materiały szklano-ceramiczne zawierające fazę nanokrystaliczną o strukturze tetragonalnej  $\text{MgF}_2:\text{Eu}^{3+}$ , o wielkości 6 nm oraz trzy fazy o strukturze regularnej  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ , o wielkości 17 nm,  $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{3+}$ , o wielkości 20 nm i  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ , o wielkości 19 nm [78].

W tabeli 9 przedstawiono nanokryształy fluorkowe domieszkowane jonami  $\text{Eu}^{3+}$  otrzymane klasyczną metodą wysokotemperaturowego topienia z późniejszą obróbką termiczną wyjściowych szkieł [15, 18, 27, 29, 51, 78].



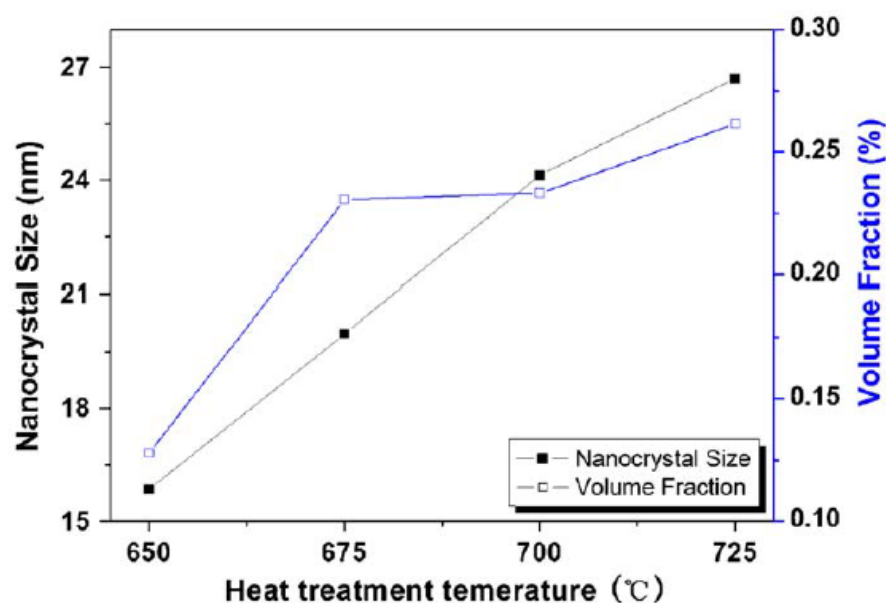
Rys. 14. Zdjęcie mikroskopowe TEM nanokryształów: a)  $\text{MgF}_2:\text{Eu}^{3+}$ , b)  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ , c)  $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{3+}$ , d)  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  [78]

Tabela 9. Porównanie parametrów obróbki termicznej nanokryształów fluorkowych [15, 18, 27, 29, 50, 78].

Skład matrycy szklistej (% mol )	Układ	Wytop		Wyrzewanie		Faza [nm]	Lit.
		Temp. °C	Czas	Temp. °C	Czas		
60SiO <sub>2</sub> –20ZnF <sub>2</sub> –20BaF <sub>2</sub> –3EuF <sub>3</sub>	BaF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1350-1400	45 min	650	2h	19	78
68SiO <sub>2</sub> –6BaF <sub>2</sub> –13K <sub>2</sub> O–11,75GdF <sub>3</sub> – 1Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,25Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaGdF <sub>5</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1450	1h	610	4h	~12	74
60SiO <sub>2</sub> –15B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –10Na <sub>2</sub> O–10BaF <sub>2</sub> – 5GdF <sub>3</sub> –0,1EuF <sub>3</sub>	Ba <sub>2</sub> GdF <sub>7</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1450	1h	650	2h	22,2	18
				670	2h	29,5	
				690	2h	36,7	
50SiO <sub>2</sub> –20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –10NaF– 20MgF <sub>2</sub> –3EuF <sub>3</sub>	MgF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1350-1400	45 min	630	2h	6	78
60SiO <sub>2</sub> –20CaF <sub>2</sub> –10CaO– K <sub>2</sub> O–0,1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1460	1h	400	2h	15,1	15
49SiO <sub>2</sub> –20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –30CaF <sub>2</sub> –1EuF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1400	-	760	15 min	65	27
9Na <sub>2</sub> O–5K <sub>2</sub> O–7CaO–2MgO– 60SiO <sub>2</sub> –16CaF <sub>2</sub> –1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1400	3h	550	10h	25-30	50
				560	10h	60-90	
				570	10h	150-170	
50SiO <sub>2</sub> –20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –30CaF <sub>2</sub> –3EuF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1350-1400	45 min	660	2h	17	78
50SiO <sub>2</sub> –10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –20ZnF <sub>2</sub> –20SrF <sub>2</sub> –1EuF <sub>3</sub>	SrF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1400	45 min	660	2h	19	29
50SiO <sub>2</sub> –10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –20ZnF <sub>2</sub> –20SrF <sub>2</sub> –3EuF <sub>3</sub>	SrF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1350-1400	45 min	650	2h	20	78



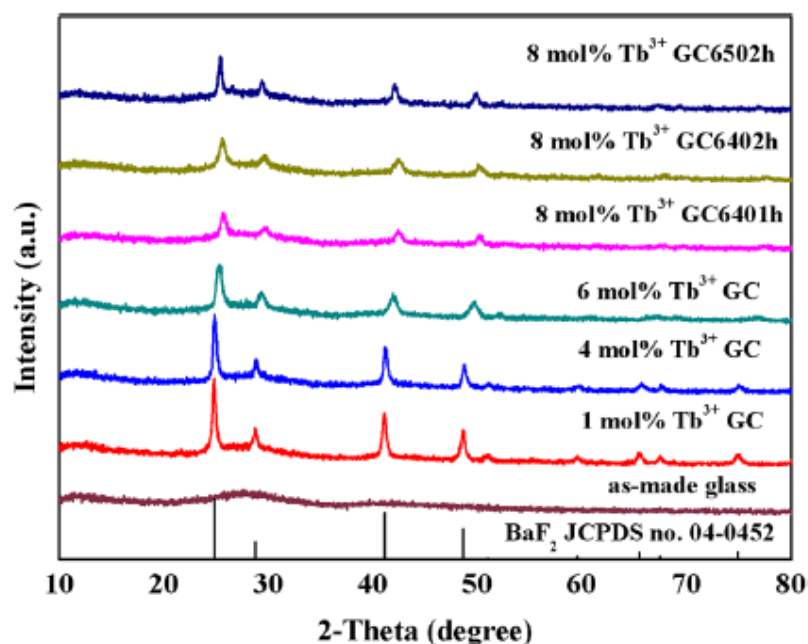
Sun i współpracownicy w wyniku obróbki termicznej szkieł tlenkowo-fluorkowych o składzie  $45\text{SiO}_2\text{--}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}10\text{CaO--}25\text{CaF}_2\text{--}1\text{Tb}_2\text{O}_3$  otrzymali nanokryształy  $\text{CaF}_2$  o strukturze regularnej domieszkowane jonami  $\text{Tb}^{3+}$  [77]. Transparentne materiały szklano-ceramiczne uzyskano poprzez wygrzewanie materiałów szklistych przez 4 godziny w temperaturze  $650^\circ\text{C}$ ,  $675^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  oraz  $725^\circ\text{C}$ . Wielkość uzyskanych nanokryształów (od 15 - do 27 nm), podobnie jak we wcześniej przytoczonych przykładach, zależy od zastosowanej temperatury wygrzewania (Rys. 15).



Rys. 15. Wielkość nanokryształów  $\text{CaF}_2$  oraz objętość fazy krystalicznej w funkcji temperatury procesu obróbki termicznej [77].

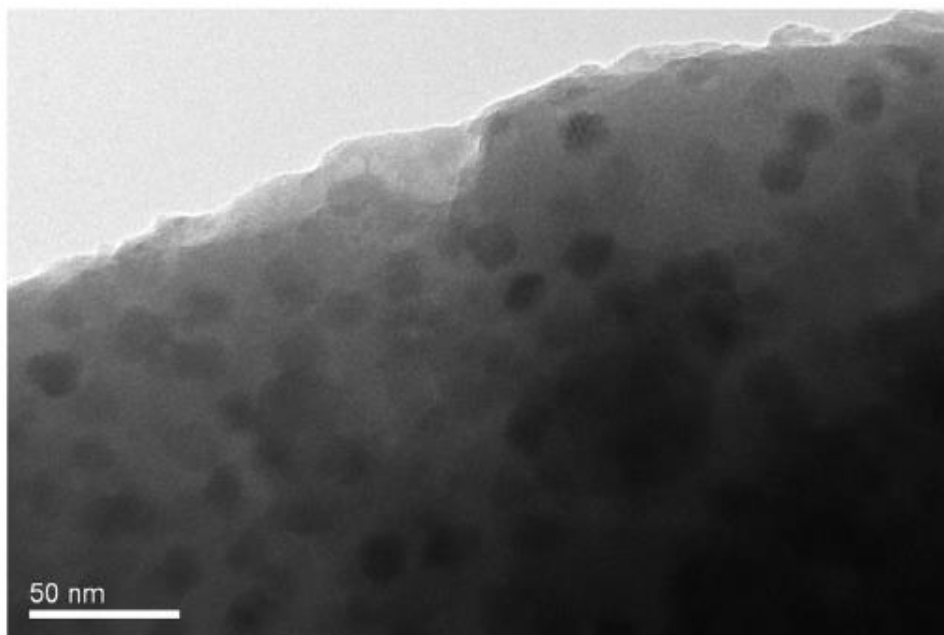
W pracy zatytułowanej: „ $\text{Tb}^{3+}$ -activated  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--CaF}_2$  oxyfluoride scintillating glass ceramics” uzyskano transparentne nanokryształy  $\text{CaF}_2$  podwójnie domieszkowane jonami  $\text{Tb}^{3+}$  oraz  $\text{Gd}^{3+}$  [79]. Największe kryształy (około 24 nm) uzyskano dla najwyższej temperatury wygrzewania materiałów szklistych [79].

Huang i współpracownicy otrzymali nanokryształy  $\text{BaF}_2$  domieszkowane jonami  $\text{Tb}^{3+}$  o różnych stężeniach (Rys. 16) [80]. Wyjściowe szkła tlenkowo-fluorkowe o składzie  $40\text{SiO}_2\text{--}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}10\text{Na}_2\text{O--}20\text{BaO--}(20\text{--}x)\text{BaF}_2\text{--TbF}_3$  domieszkowane jonami terbu o stężeniach 1% mol, 4% mol oraz 6% mol, wygrzewano w ciągu 1 godziny w temperaturze  $640^\circ\text{C}$ . Natomiast materiały szkliste domieszkowane jonami terbu o stężeniu 8% mol poddano obróbce termicznej w temperaturze  $640^\circ\text{C}$  w czasie 1 oraz 2 godzin, a także w temperaturze  $650^\circ\text{C}$  w ciągu 2 godzin.



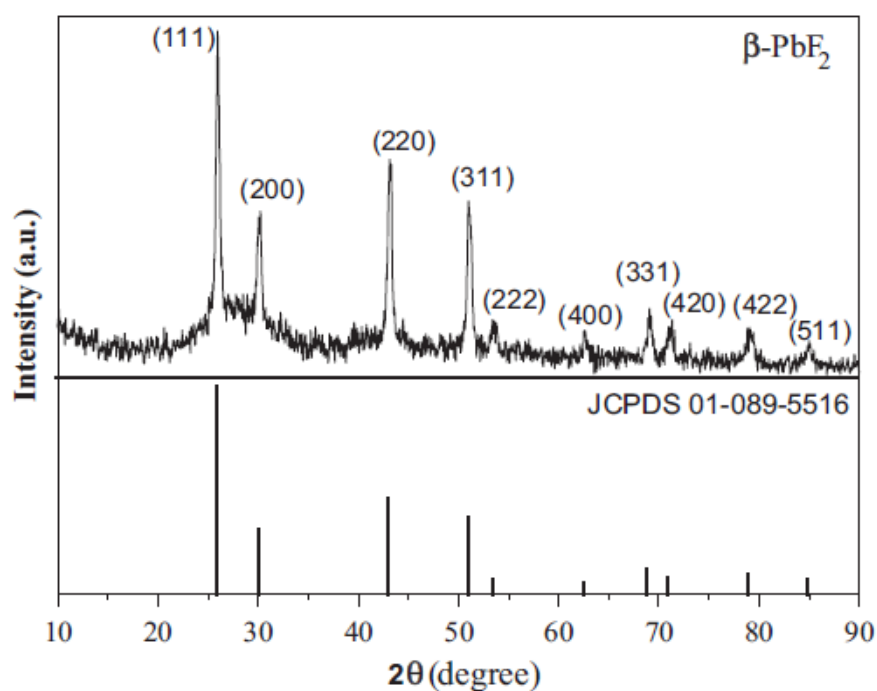
Rys. 16. Dyfraktogram XRD materiałów szklano-ceramicznych domieszkowanych jonami  $Tb^{3+}$  [80].

Badania strukturalne wykazały, że w wyniku obróbki cieplnej mieszanych szkieł tlenkowo-fluorkowych uzyskano transparentne materiały szklano-ceramiczne, w których stwierdzono obecność fazy nanokrystalicznej  $BaF_2$  o budowie regularnej, dla układów zawierających domieszkę jonów  $Tb^{3+}$  w ilości 1% oraz 4% mol. W przypadku większych stężeń domieszki optycznie aktywnej zaobserwowano, że jony  $Tb^{3+}$  wbudowały się w utworzoną fazę nanokrystaliczną  $BaF_2$ . Na podstawie równania Scherrer'a Autorzy publikacji oszacowali średnią wielkość otrzymanych nanokryształów, która wynosiła 12,5 nm, 13,6 nm oraz 21,5 nm dla układów poddanych obróbce termicznej odpowiednio w temperaturze: 640°C - 1h, 640°C - 2h oraz 650°C - 2h. Dodatkowo obliczono frakcje skrytalizowanego materiału, które wynosiły: 47,5%, 42,3%, 38,8%, 36,3%, 38,8%, 39,2% dla domieszek jonów  $Tb^{3+}$  o stężeniu 1% mol, 4% mol, 6% mol, 8% mol wygrzewanych w temperaturze 640°C w ciągu 1h, 640°C w ciągu 2h oraz 650°C w ciągu 2h. Dodatkowo Autorzy w celu potwierdzenia obecności nanokryształów fluorkowych rozproszonych w matrycy szklistej wykonali badania przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM (Rys. 17). Dla układu wygrzewanego w temperaturze 640°C w ciągu 2 godzin, średnia wielkość uzyskanych nanokryształów  $BaF_2$  oszacowana na podstawie zdjęć mikroskopowych TEM wynosi od 10 do 15 nm. Wynik ten jest zgodny z wynikami badań wykonanych z zastosowaniem rentgenowskiej analizy fazowej (13,6 nm).



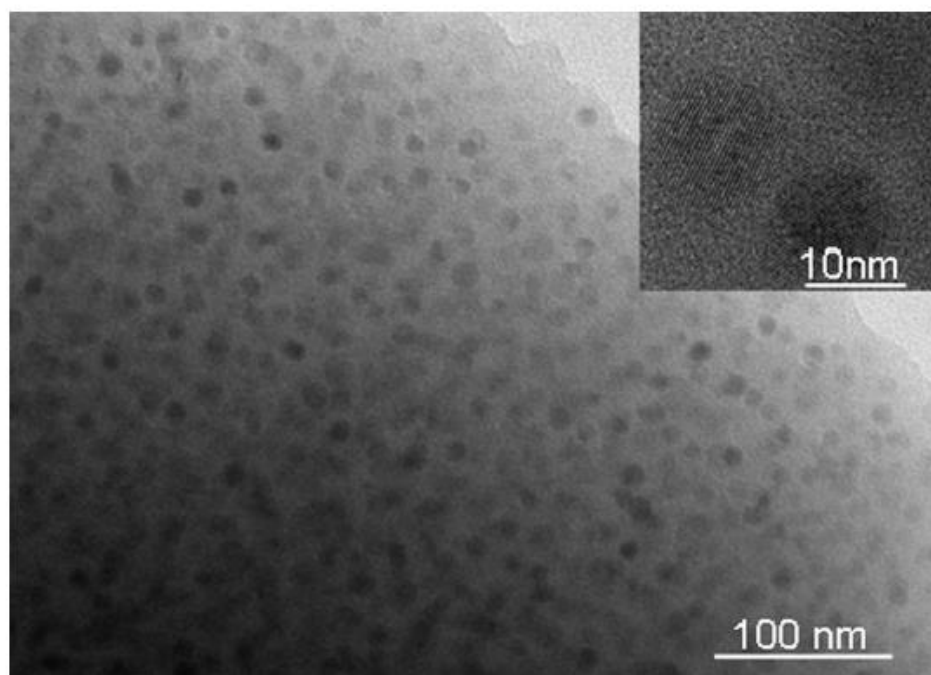
Rys. 17. Zdjęcie mikroskopowe TEM przedstawia materiał szklano-ceramiczny zawierający nanokryształy  $\text{BaF}_2$  domieszkowane 8% mol  $\text{Tb}^{3+}$  wygrzewane w temperaturze  $640^\circ\text{C}$  w ciągu 2h [80].

Na temat nanokryształów  $\text{PbF}_2$  domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  oraz  $\text{Tb}^{3+}$  istnieje niewiele doniesień literaturowych. W 2015 roku Zhou i współpracownicy otrzymali nanokryształy  $\text{PbF}_2$  domieszkowane jonami  $\text{Eu}^{3+}$  (Rys. 18-19) [81].



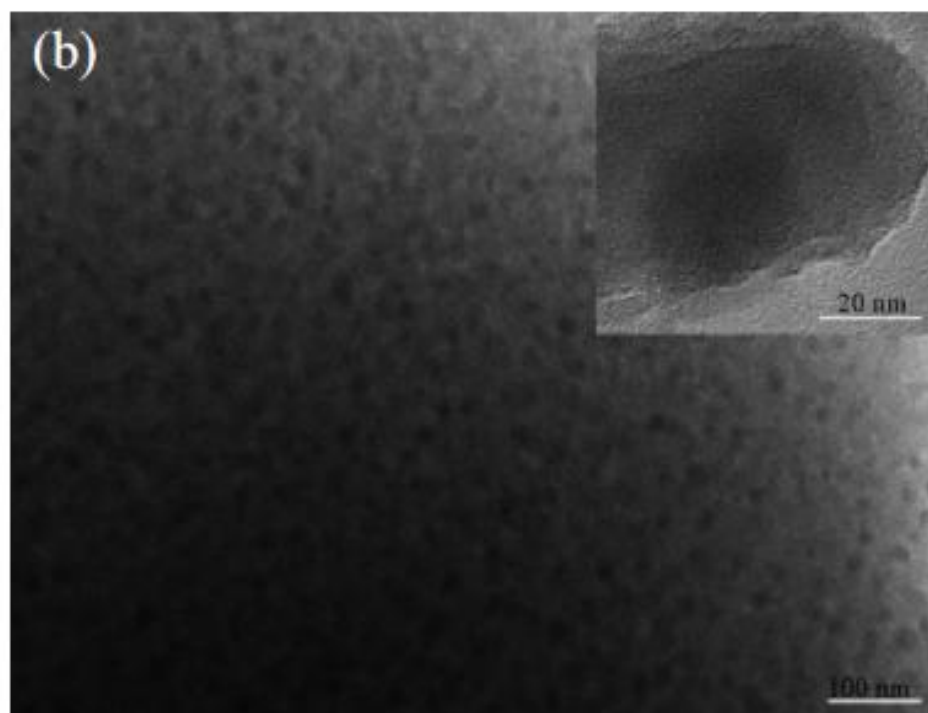
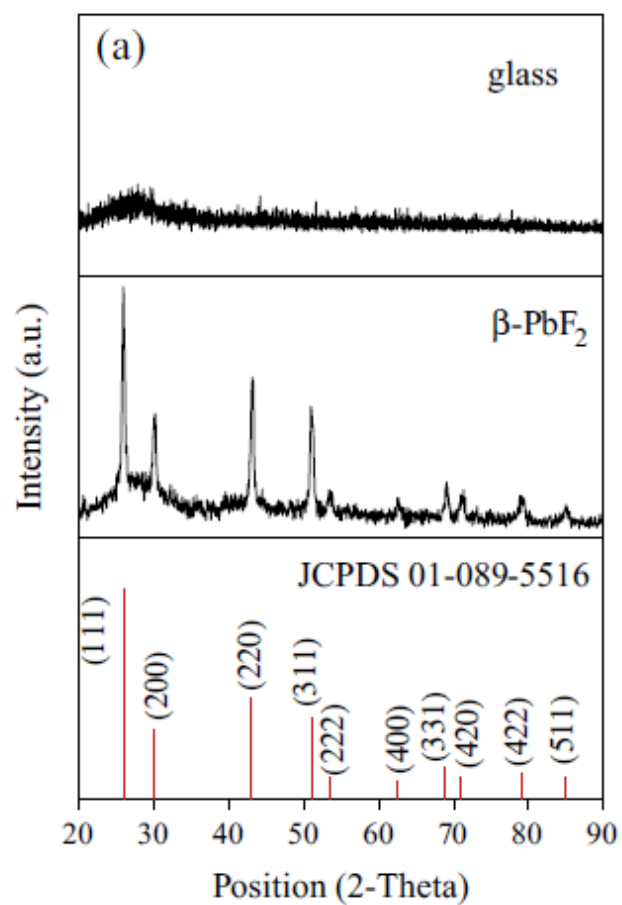
Rys. 18. Dyfraktogram XRD materiałów szklano-ceramicznych zawierających nanokryształy  $\text{PbF}_2:\text{Eu}^{3+}$  wygrzewane w temperaturze  $550^\circ\text{C}$  w ciągu 4h [81].

Proces obróbki termicznej dla układu  $50\text{SiO}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-(}20\text{-x)}\text{BaF}_2\text{-}20\text{PbF}_2\text{-xEuF}_3$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,5; 1$  i  $2\%$  mol) prowadzono w temperaturze  $550^\circ\text{C}$  w czasie 4 godzin. W wyniku procesu wygrzewania uzyskano materiały szklano-ceramiczne zawierające kryształy  $\beta\text{-PbF}_2\text{:Eu}^{3+}$  o średniej wielkości  $13,5\text{ nm}$  rozproszone równomiernie w matrycy szklistej (Rys. 18-19) [81].



Rys. 19. Zdjęcie mikroskopowe TEM nanokryształów  $\text{PbF}_2$  [81].

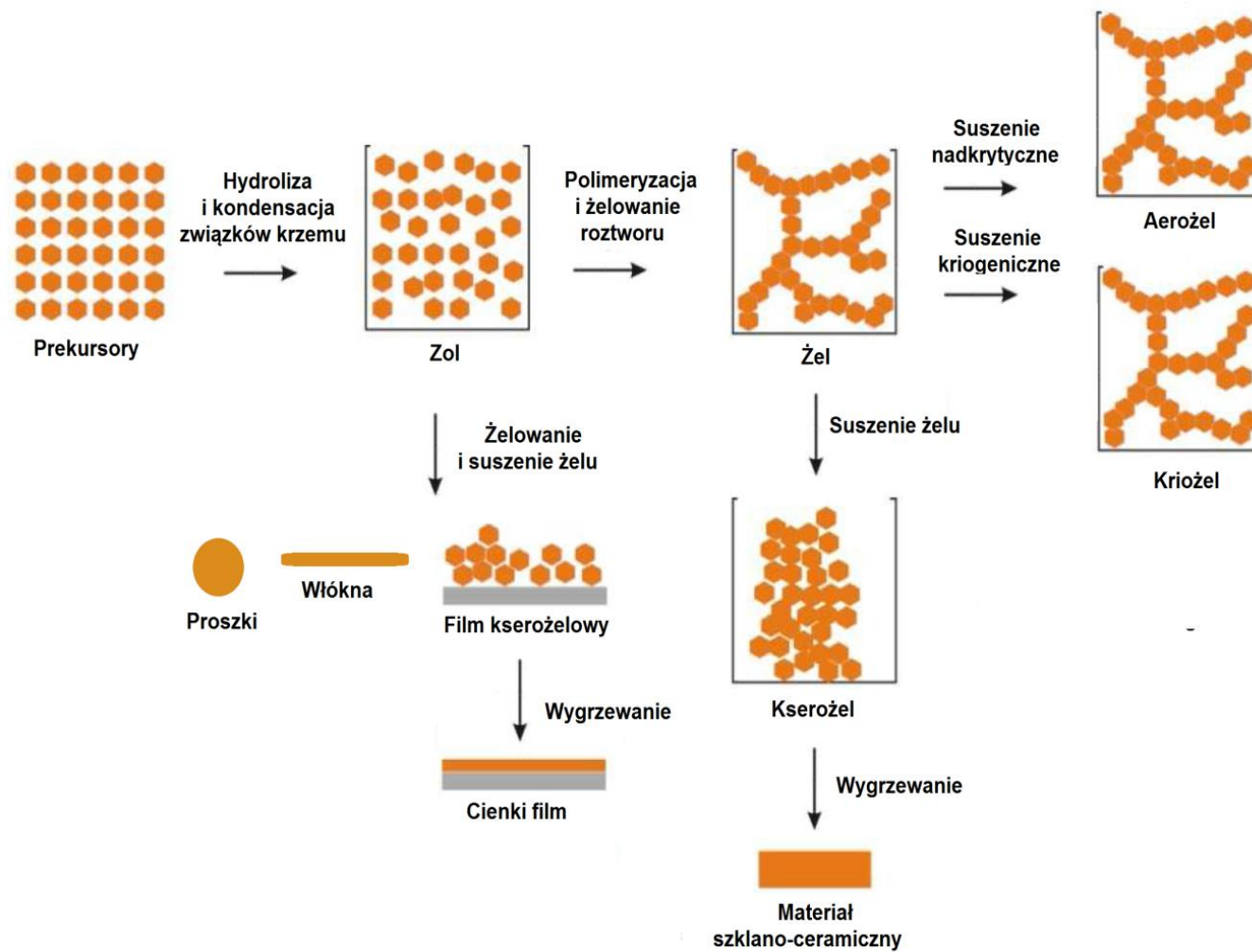
Bensalem i współpracownicy w dwóch swoich pracach opublikowali wyniki dotyczące otrzymania materiałów szklano-ceramicznych zawierających nanokryształy  $\beta\text{-PbF}_2$ , domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  [31, 82]. W obu przypadkach skupiono się głównie na charakterystyce optycznych oraz termicznych właściwości otrzymanych układów [31, 82]. W pracy z 2015 roku Wang i współpracownicy uzyskali transparentne materiały szklano-ceramiczne zawierające fazę nanokrystaliczną  $\beta\text{-PbF}_2$ . Układy te były podwójnie domieszkowane jonami  $\text{Eu}^{3+}$  oraz  $\text{Tb}^{3+}$  [37]. Otrzymane materiały uzyskano poddając obróbce cieplnej w temperaturze  $754^\circ\text{C}$  mieszane tlenkowo-fluorkowe szkła o składzie  $60\text{SiO}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-}10\text{BaF}_2\text{-}10\text{PbF}_2\text{-(}4,5\text{-x)}\text{GdF}_3\text{-}5,5\text{TbF}_3\text{-xEuF}_3$  (gdzie  $x = 0,5; 0,8; 1$  oraz  $2$ ). Po procesie wygrzewania uzyskano nanokryształy o wielkości około  $25\text{ nm}$ , co potwierdziły badania z zastosowaniem rentgenowskiej analizy fazowej XRD oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM (Rys. 20) [37].



Rys. 20. a) Dyfraktogram XRD szkieł oraz materiałów szklano-ceramicznych podwójnie domieszkowanych jonami Eu<sup>3+</sup> oraz Tb<sup>3+</sup>, b) Zdjęcie mikroskopowe TEM przedstawiające nanokryształy PbF<sub>2</sub> rozproszone w amorficznej matrycy [37].

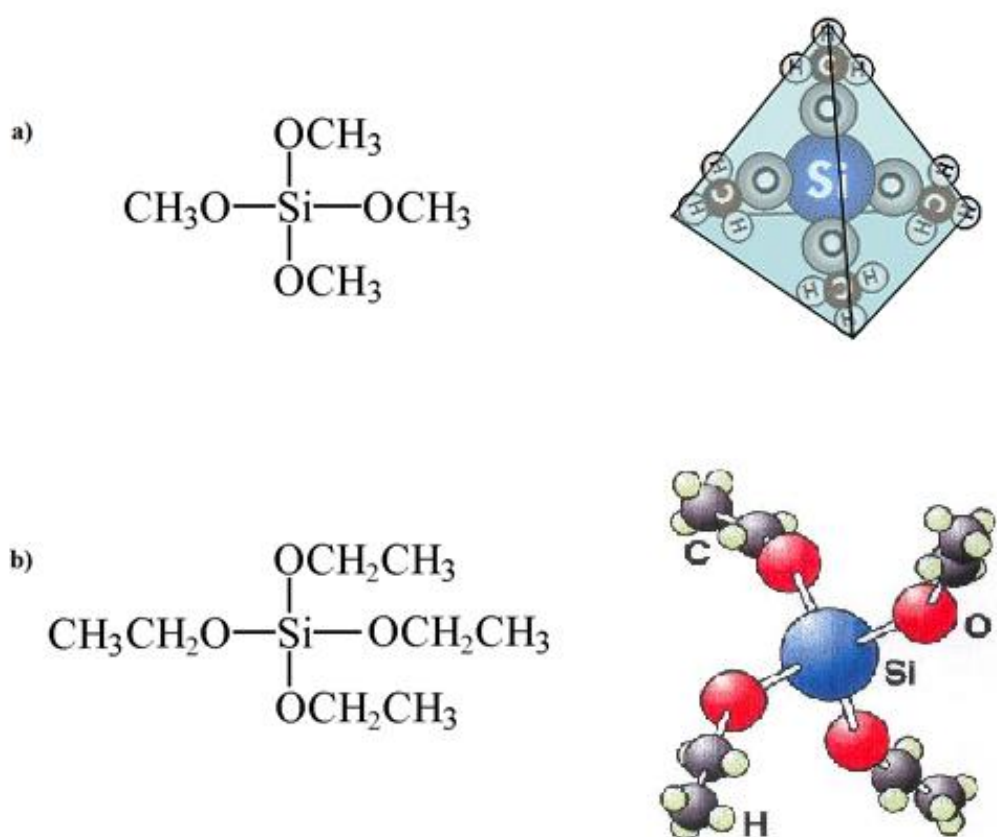
## 2.2. Nanokryształy fluorkowe w materiałach zol-żelowych

Nanokryształy fluorkowe można także otrzymać niskotemperaturową metodą zol-żel. Pierwsza wzmianka o otrzymaniu tetraetylokrzemianu (TEOS)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  w wyniku reakcji  $\text{SiCl}_4$  z etanolem pochodzi z 1845 roku [83-84]. Pięć lat później w 1850 roku Mendelejev zaobserwował, że produktem hydrolizy  $\text{SiCl}_4$  jest związek  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , który w reakcji kondensacji prowadzi do utworzenia polisiloksanów o dużej masie cząsteczkowej. Oba odkrycia dały początek otrzymywania żeli krzemionkowych. W 1930 roku firma Schott Company wykorzystując metodę żelowania opracowała technologię wytwarzania powłok żelowych nanoszonych na różne elementy szklane [83-84]. W 1932 roku Kistler otrzymał jako pierwszy aerożele przeprowadzając suszenie nadkrytyczne żelu krzemionkowego. Przemysł ceramiczny metodą zol-żel zainteresował się dopiero w drugiej połowie XX wieku. W 1950 roku Roy oraz Della otrzymali jako pierwsi wieloskładnikowe układy krzemianowe na bazie tetraetylokrzemianu (TEOS) i azotanów metali [85]. Natomiast w 1971 roku Dislich uzyskał techniką zol-żel układy borokrzemianowe [83]. W ostatnich latach nastąpił ogromny wzrost zainteresowania procesem zol-żel, a metoda ta pozwala otrzymywać szeroki asortyment produktów. Przez ceramików wykorzystywana jest głównie do otrzymywania proszków, materiałów szklano-ceramicznych i ceramiki funkcjonalnej (m.in. materiałów optycznych). Technologia zol-żel jako metoda bardzo uniwersalna umożliwia także otrzymywanie kompozytów, włókien, proszków oraz powłok w postaci cienkich warstw. Matrycę zol-żelową można także aktywować optycznie aktywnymi pierwiastkami ziem rzadkich, dzięki czemu uzyskuje się interesujące właściwości optyczne syntezowanych materiałów [86]. Proces zol-żel umożliwia otrzymywanie nanokryształów fluorkowych w materiałach szklano-ceramicznych domieszkowanych jonami lantanowców. Otrzymywanie materiałów zol-żelowych jest procesem złożonym i polega na przemianie prekursorów na drodze reakcji hydrolizy oraz kondensacji w roztwór koloidalny (zol), który w wyniku polimeryzacji zostaje przekształcony w żel. W wyniku suszenia żelu otrzymuje się kserożele, aerożele lub kriożele. Technologia zol-żel umożliwia także tworzenie zaawansowanych materiałów szklano-ceramicznych w wyniku procesu kontrolowanej obróbki termicznej (Rys. 21) [87].



Rys. 21. Schemat procesu zol-żel [87-88].

Atrakcyjność metody zol-żel wynika z faktu, że cały proces zachodzi w roztworze w temperaturze dużo niższej niż klasyczne reakcje w stanie stałym. Należy jednak zwrócić uwagę, że jest to proces czasochłonny. Otrzymane układy charakteryzują się dużą stabilnością chemiczną, a także jednorodnością oraz czystością [87]. Metoda zol-żel posiada wiele odmian. Najpopularniejszą z nich jest metoda alkoholowa, w której substancjami wyjściowymi do otrzymania roztworu koloidalnego (zolu) są alkoholany [87]. Najczęściej stosowanymi prekursorami krzemu w procesie zol-żel są tetrametylokrzemian (TMOS) oraz tetraetylokrzemian (TEOS) o wzorach  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  i  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (Rys. 22) [87].



Rys. 22. Wzór oraz struktura przestrzenna cząsteczki: a) tetrametylokrzemianu, b) tetraetylokrzemianu.

W metodzie alkoholowej do otrzymania materiałów zol-żelowych wykorzystane mogą być także inne prekursorzy krzemu: tetra-n-proksoykrzemian  $\text{Si}(\text{n-OC}_3\text{H}_7)_4$ , tetra-n-butoksykrzemian  $\text{Si}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4$  lub tetra(2-metoksyetoksy)krzemian  $\text{Si}(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$  [89]. Jednak ze względów ekonomicznych związki te są rzadko stosowane. Zastosowany prekursor decyduje o optycznych oraz mechanicznych właściwościach otrzymanego układu [86]. Dobranie odpowiedniego alkoholany



bezpośrednio wpływa na porowatość, współczynnik załamania światła oraz twardość uzyskanego materiału zol-żelowego [87]. W metodzie zol-żel zastosowany prekursor rozpuszcza się w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku (Tabela 10).

Tabela 10. Wpływ zastosowanego rozpuszczalnika na czas żelowania [87-88].

<b>Rozpuszczalnik</b>	<b>Czas żelowania [h]</b>	<b>Rodzaj rozpuszczalnika</b>
Formamid	6	Protyczny
Metanol	8	Protyczny
Acetonitryl	23	Aprotyczny
Dimetyloformamid	28	Aprotyczny
Dioksan	41	Aprotyczny

Następnie do uzyskanego roztworu dodaje się wodę. Zastosowany rozpuszczalnik zapobiega rozdzielaniu się fazy krzemianowej i wodnej [87-88]. Natomiast o szybkości procesu żelowania decyduje zastosowanie katalizatora (Tabela 11) [87-88].

Tabela 11. Wpływ zastosowanego katalizatora na czas żelowania [87-88].

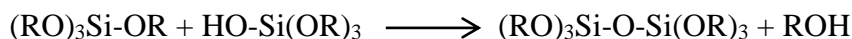
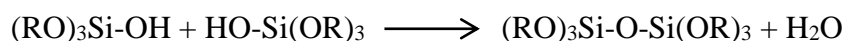
<b>Katalizator</b>	<b>TEOS</b>	<b>Początkowe pH roztworu</b>	<b>Czas żelowania [h]</b>
HF	0,05	1,90	12
CH <sub>3</sub> COOH	0,05	3,75	72
HCl	0,05	0,05	92
HNO <sub>3</sub>	0,05	0,05	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,05	0,05	106
NH <sub>4</sub> OH	0,05	9,95	107
Brak katalizatora	-	5,00	1000

W pierwszym etapie otrzymywania materiałów zol-żelowych mają miejsce procesy hydrolizy i kondensacji prekursorów. Obie reakcje przebiegają równolegle w całej objętości roztworu. Proces hydrolizy prowadzi do uzyskania jednorodnego

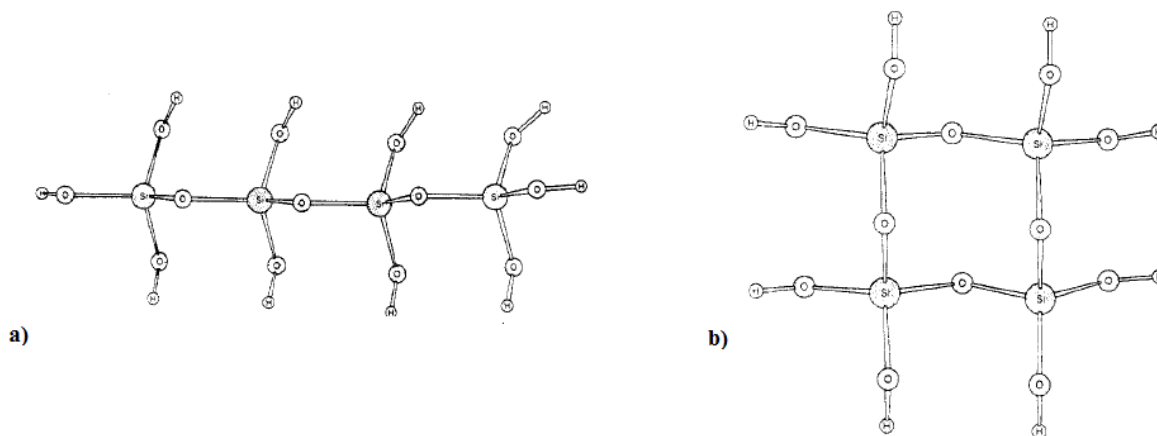
hydrolizatu. W wyniku reakcji alkoholanu krzemu z wodą powstają silanole. Reakcja hydrolizy może przebiegać częściowo lub całkowicie według poniższego schematu (gdzie R to grupa alkilowa):



Drugim etapem procesu jest polikondensacja produktów hydrolizy. Na tym etapie utworzone grupy hydroksylowe mogą reagować ze sobą lub z grupą alkoksylową. Połączeniu dwóch mniejszych cząsteczek w jedną większą towarzyszy utworzenie siloksanów z silnym i stabilnym mostkiem siloksanowym ( $\text{Si-O-Si}$ ). Dzięki mostkom siloksanowym otrzymane żele zachowują swoją trójwymiarową strukturę i dobre usieciowanie. W trakcie reakcji kondensacji liczba wiązań siloksanowych rośnie, natomiast ilość grup hydroksylowych w układzie znacząco maleje.

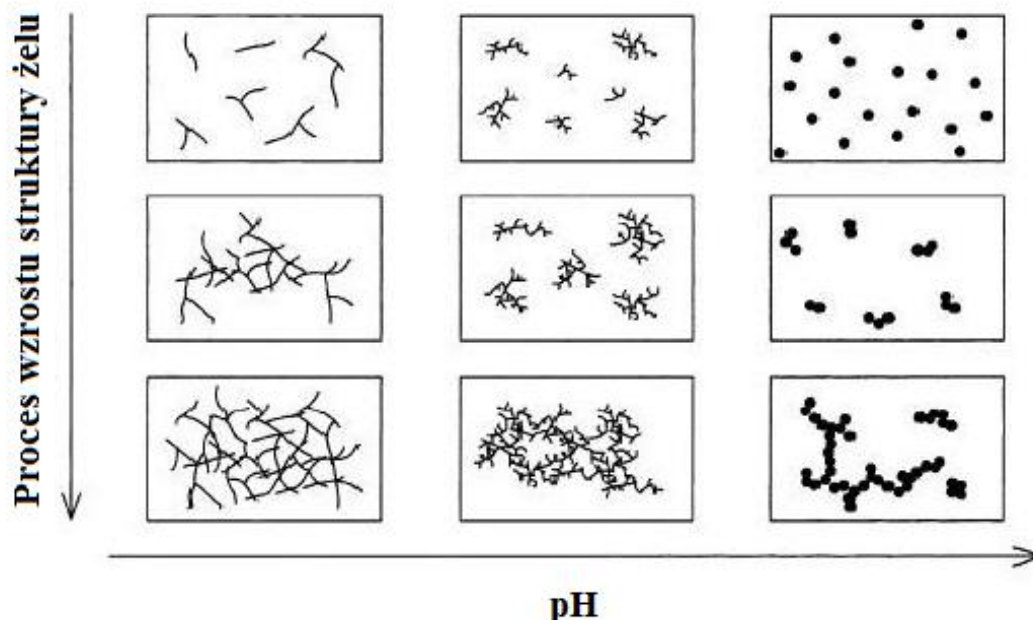


W wyniku powyższych reakcji w pierwszej kolejności następuje utworzenie się agregatów cząsteczkowych, które formowane są w zol. Jest to układ koloidalny cząsteczek ciała stałego zawieszonych w rozpuszczalniku. Proces kondensacji prowadzi do wzrostu utworzonych cząsteczek, liniowego połączenia agregatów zoli, a w ostatnim etapie polimeryzacji do utworzenia trójwymiarowej struktury żelu (Rys. 23) [87].



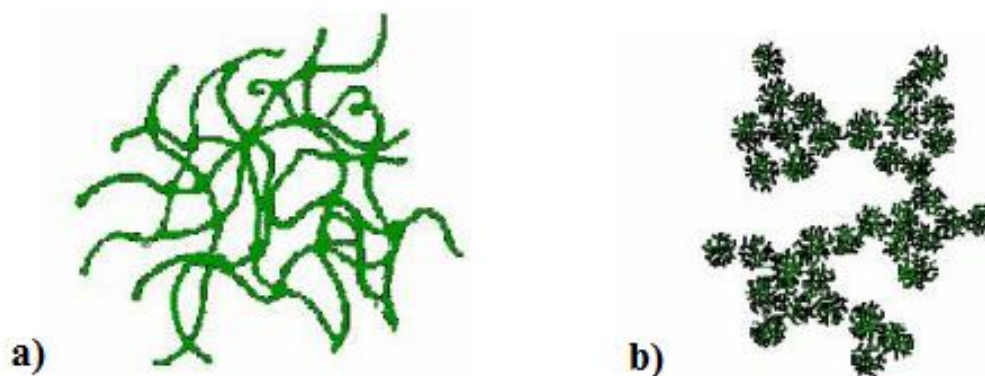
Rys. 23. Teoretyczna wizualizacja procesu żelowania: a) łańcuch połączonych cząsteczek zoli, b) trójwymiarowa struktura żelu.

Szybkość oraz wydajność procesu żelowania oprócz zastosowanego prekursora, rozpuszczalnika i katalizatora, w dużej mierze zależy od pH roztworu (Rys. 24) [87, 90].



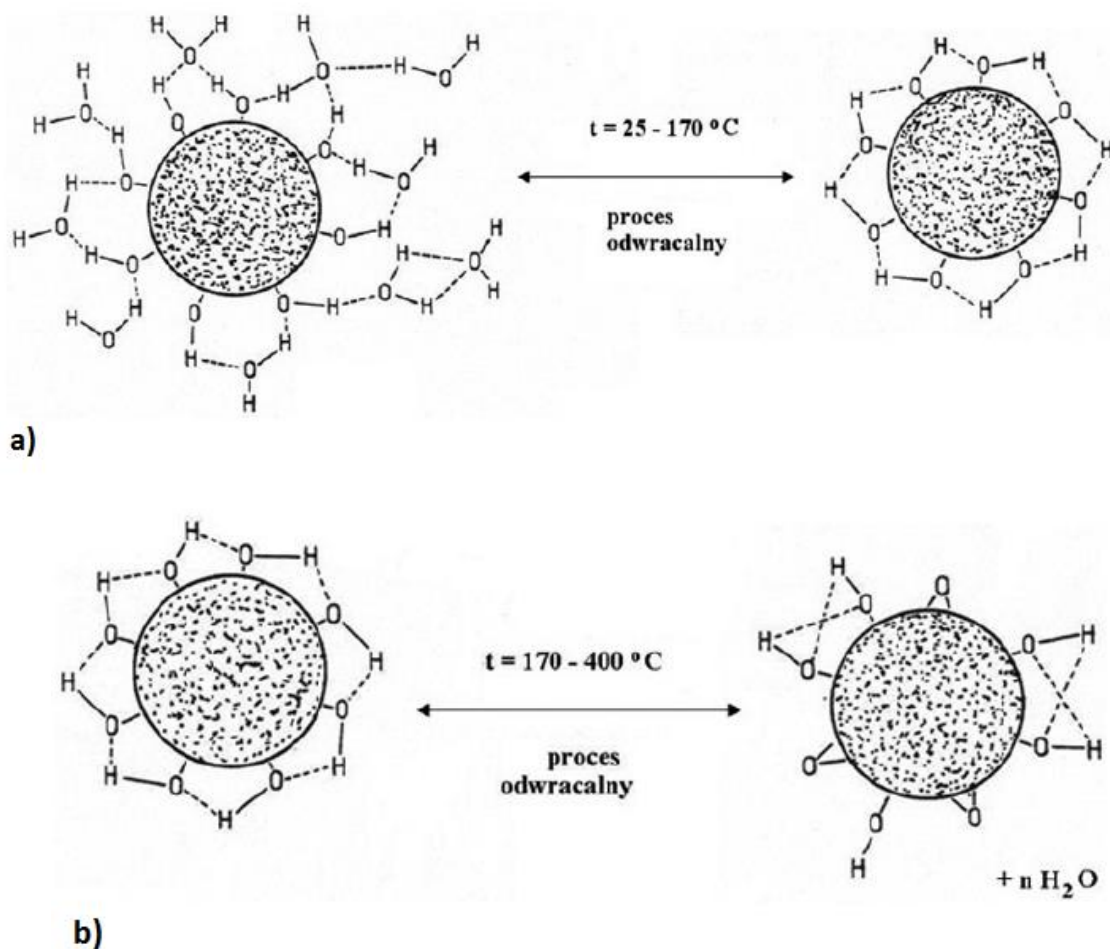
Rys. 24. Wpływ pH roztworu na otrzymana strukturę żelu w metodzie zol-żel [90].

Niskie pH sprzyja liniowym połączeniom agregatów zoli, co związane jest z gwałtownym procesem hydrolizy i wolną reakcją kondensacji. W takim przypadku otrzymany żel jest słabo usieciowany. Natomiast wysokie pH związane jest z wolną reakcją hydrolizy i szybkim procesem kondensacji, co prowadzi do utworzenia rozbudowanych i rozgałęzionych cząsteczek zoli, a w efekcie dużej trójwymiarowej sieci żelu (Rys. 25) [87, 90-91].



Rys. 25. Struktura żelu: a) przy niskim pH, b) przy wysokim pH [90].

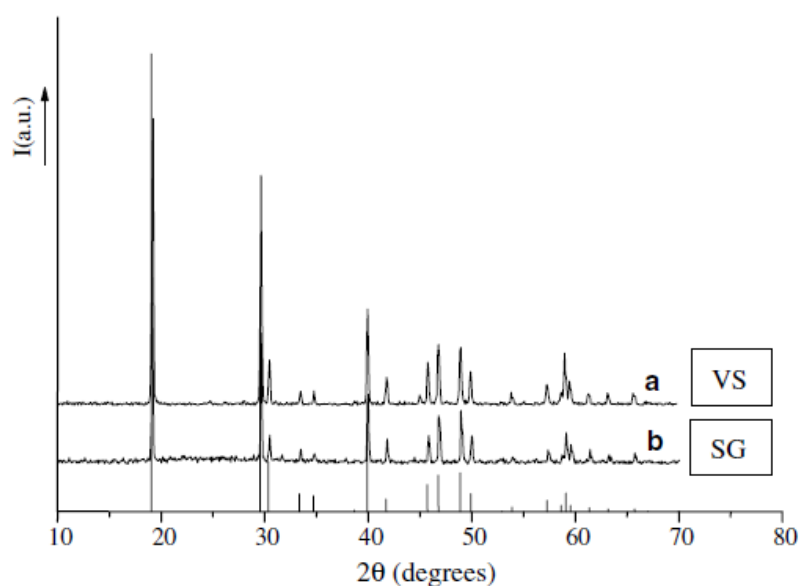
Po procesie żelowania uzyskany żel poddaje się procesowi dojrzewania, a następnie procesowi suszenia [87]. Suszenie jest procesem czasochłonnym i może trwać nawet kilka tygodni. Na tym etapie kształtuje się też ostateczna struktura żelu. Najbardziej popularne suszenie żelu w temperaturze 20-40/°C prowadzi do uzyskania kserożeli (suchy żel), które charakteryzują się zwartą strukturą, wysokim stopniem porowatości, rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz małymi rozmiarami porów [87, 91-92]. Proces suszenia żelu przebiega w kilku etapach i może mu towarzyszyć niekorzystne zjawisko synerезy [86]. Pod wpływem temperatury następuje skurcz żelu oraz zmniejszenie jego objętości. Na tym etapie powierzchnia żelu może ulec popękaniu lub uszkodzeniu [86, 92]. Im więcej jest porów różnej wielkości w strukturze żelu, tym większe prawdopodobieństwo pęknięcia otrzymanych materiałów. Aby temu zapobiec do składników roztworu oprócz prekursora, rozpuszczalnika, katalizatora i wody bardzo często wprowadza się dodatki kontrolujące suszenie [92]. Zalicza się do nich formamid, N, N'-dimetyloformamid (DMF) lub glicerol. Dodatki te pozwalają uzyskać w strukturze żelu pory podobnej średnicy, dzięki czemu szybkość parowania wody i rozpuszczalników z ich wnętrza jest jednakowa. W efekcie w strukturze żelu nie dochodzi do dużych naprężeń kapilarnych, co znacząco ogranicza jego pęknięcie [92]. Ostatnim etapem procesu zol-żel jest proces spiekania. Prowadzi się go w celu usunięcia resztek cieczy (grup hydroksylowych, alkoksylowych, a także rozpuszczalników lub związków organicznych) z wnętrza porów [86]. Proces obróbki termicznej otrzymanych kserożeli w zależności od ich składu prowadzi się w temperaturze od 400°C do 800°C, a w niektórych wypadkach nawet 1000°C [91-92]. Ogrzewanie próbek przeważnie zaczyna się od temperatury pokojowej, a jej wzrost następuje o 10°C na 1 minutę. Proces wygrzewania przebiega w kilku etapach (Rys. 26) [87, 90-91]. Wzrost temperatury do około 170°C powoduje obecność na powierzchni porów dużych ilości grup OH, a także cząsteczek H<sub>2</sub>O połączonych wiązaniem wodorowym. Podniesienie temperatury wygrzewania do 400°C usuwa częściowo i odwracalnie grupy silanolowe [87, 90-91]. Powyżej temperatury 400°C dochodzi do zamknięcia porów, zmniejszenia objętości próbki oraz ostatecznego ukształtowania struktury materiału zol-żelowego.



Rys. 26. Proces spiekania: a) w przedziale temperatur 25°C - 170°C, b) w przedziale temperatur 170°C - 400°C [87, 90-91].

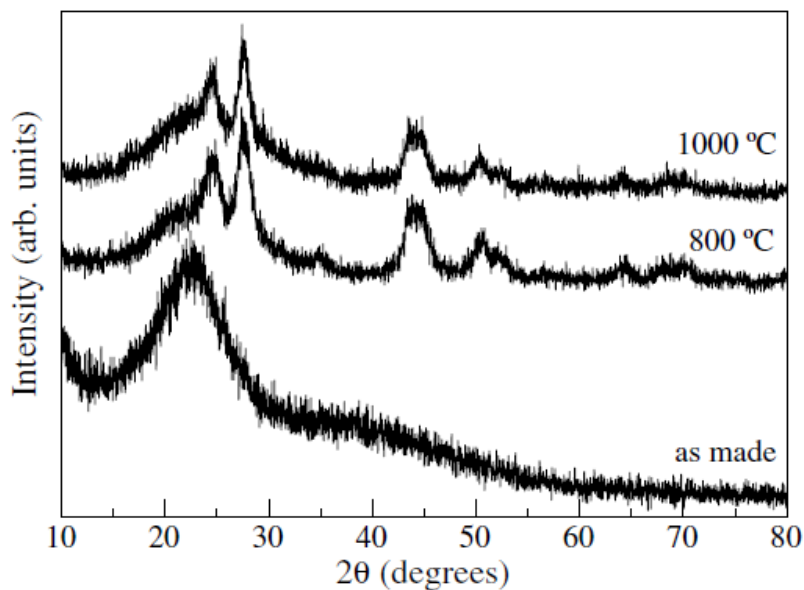
W 2006 roku po raz pierwszy francuscy naukowcy otrzymali metodą zol-żel czyste proszki  $\text{LiYF}_4$  domieszkowane jonami europu [93]. W syntezie wykorzystano bezwodne roztwory itru, europu oraz litu, które następnie rozpuszczono w bezwodnym alkoholu izopropylowym. Do tak otrzymanego roztworu dodano izoprosylan potasu. Reakcję prowadzono pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 85°C przez 1 godzinę. Po tym czasie do roztworu dodano kwas trifluorooctowy i ogrzewano mieszaninę przez kolejne 4 godziny w tej samej temperaturze. Następnie roztwór schłodzono oraz wirowano w celu usunięcia z niego KCl. Otrzymany zol suszono w temperaturze 80°C przez okres 4 godzin. Uzyskane kserożele wygrzewano w temperaturze 650°C przez 24 godziny. Autorzy publikacji dla porównania otrzymali również  $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  metodą konwencjonalną. Rentgenowską analizę fazową XRD wykorzystano w celu ustalenia struktury otrzymanych materiałów. Rysunek 27 przedstawia dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla  $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ , które

otrzymano dwiema metodami [93]. W obu przypadkach dyfraktogramy rentgenowskie zawierają wąskie linie dyfrakcyjne, które są charakterystyczne dla fazy krystalicznej.



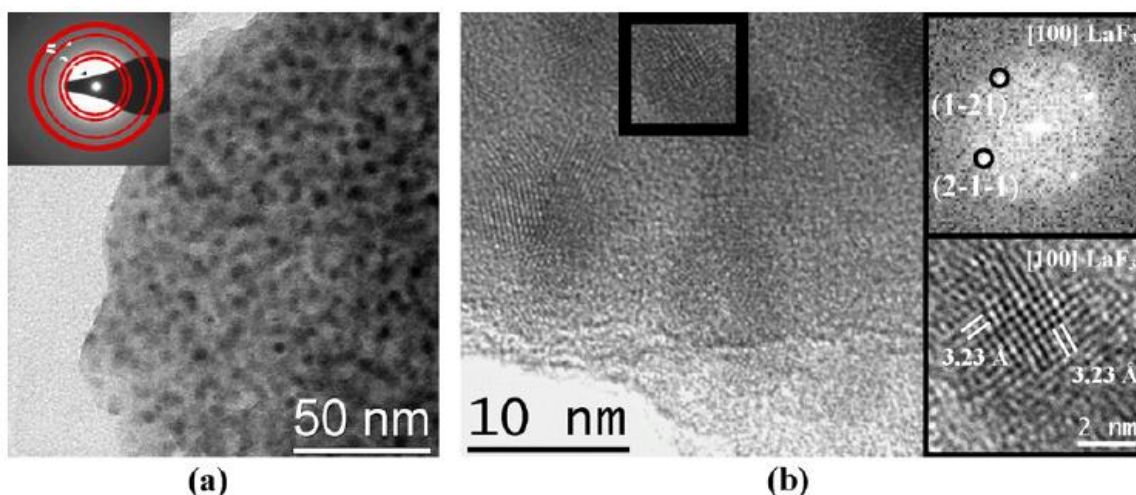
Rys. 27. Dyfraktogram rentgenowski zarejestrowany dla  $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  otrzymanych a) metodą konwencjonalną, b) metodą zol-żel [93].

W tym samym roku Lepoutre i współpracownicy otrzymali metodą zol-żel proszki  $\text{LiYF}_4$  domieszkowane jonami erbu oraz  $\text{LiGdF}_4$  domieszkowane jonami europu [94]. Natomiast rok później chińscy naukowcy otrzymali metodą zol-żel cienki film  $\text{LiYF}_4:\text{Tb}^{3+}$  osadzony na szkle kwarcowym [95]. W 2007 roku Yanes oraz współpracownicy otrzymali nanokryształy  $\text{LaF}_3$  domieszkowane jonami  $\text{Eu}^{3+}$  [96]. Układy krzemianowe o składzie  $89,9\text{SiO}_2\text{-}10\text{LaF}_3\text{-}0,1\text{EuF}_3$  otrzymano metodą zol-żel. Podczas syntezy w pierwszej kolejności zmieszano alkohol etylowy, tetraetylokrzemian (TEOS), wodę oraz kwas octowy jako katalizator i mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę. Stosunek molowy  $\text{THEOS-EtOH-H}_2\text{O-CH}_3\text{COOH}$  wynosił 1:4:10:0,5 [96]. Po zakończonej hydrolizie do roztworu dodano  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  rozpuszczone w kwasie trifluorooctowym (TFA) i wodzie. Stosunek molowy ( $\text{La}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$ ) do TFA wynosił 1:4. Otrzymany roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę. Otrzymany żel suszono w temperaturze  $35^\circ\text{C}$  przez okres 1-2 tygodni. Uzyskane kserożele wygrzewano w temperaturze  $800^\circ\text{C}$  oraz  $1000^\circ\text{C}$ , w celu otrzymania nanokryształów  $\text{LaF}_3$  domieszkowanych jonami europu, rozproszonych w matrycy zol-żelowej [96]. Rysunek 28 przedstawia dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla układu  $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$  wygrzewanego w różnej temperaturze [96].



Rys. 28. Dyfraktogram rentgenowski zarejestrowany dla układu  $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$  wygrzewanego w temperaturze: a)  $800^\circ\text{C}$ , b)  $1000^\circ\text{C}$  [96].

Układy zol-żelowe przed procesem wygrzewania są amorficzne, natomiast po procesie obróbki cieplnej zaobserwowano linie dyfrakcyjne, które zidentyfikowano jako fazę krystaliczną o strukturze heksagonalnej. Wielkość uzyskanych krystalitów oszacowano na podstawie równania Scherrer'a i wynosiła odpowiednio 12 nm dla układu wygrzewanego w temperaturze  $800^\circ\text{C}$  oraz 14 nm dla układu wygrzewanego w  $T = 1000^\circ\text{C}$ . W celu potwierdzenia obecności nanokrystalłów  $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$  wykonano zdjęcia przy użyciu elektronowego mikroskopu transmisyjnego (Rys. 29) [96].

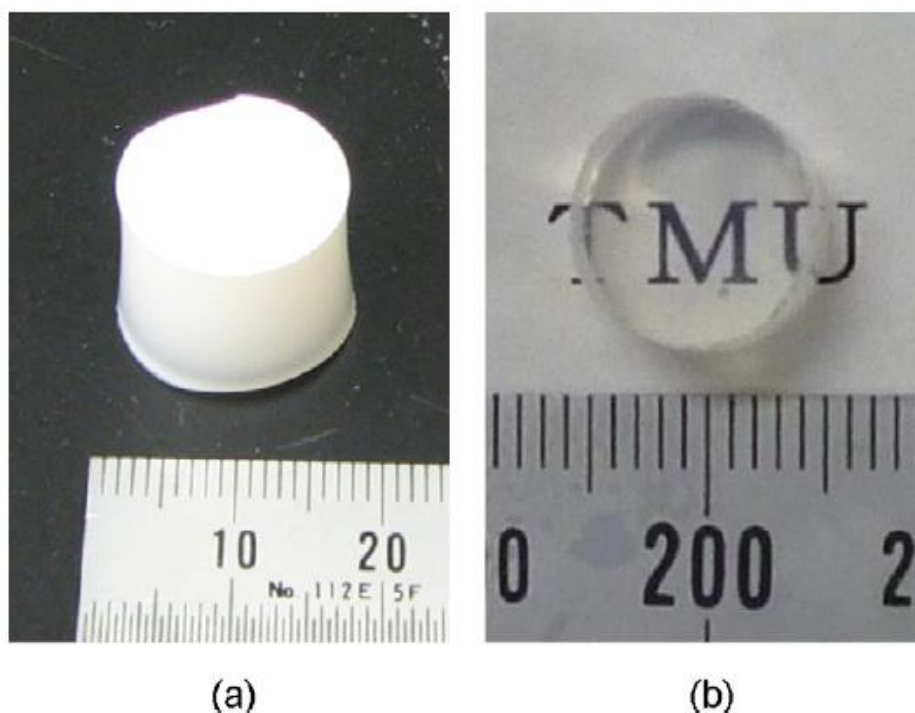


Rys. 29. Zdjęcia mikroskopowe TEM oraz HRTEM przedstawiają nanokrystały  $\text{LaF}_3$  rozproszone w zol-żelowej matrycy a) zdjęcie TEM b) zdjęcie HRTEM [96].



Otrzymane zdjęcie TEM przedstawia matrycę krzemianową o powierzchni 500 nm x 500 nm z równomiernie rozproszoną fazą nanokrystaliczną. Na wysokorozdzielczym zdjęciu mikroskopowym HRTEM zidentyfikowano płaszczyzny atomowe (1 – 21) oraz (2 – 1 – 1) w kierunku [100]  $\text{LaF}_3$ , a także oznaczono odpowiadające im odległości międzypłaszczyznowe, które wynoszą 3,23 Å [96].

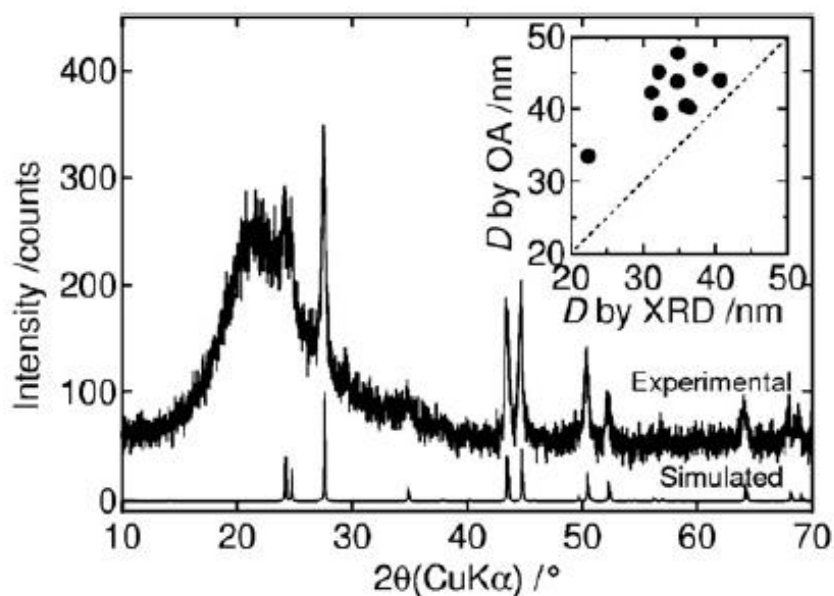
Nagayama i współpracownicy otrzymali metodą zol-żel nanokryształy  $\text{LaF}_3$  domieszkowane jonami  $\text{Er}^{3+}$  [97]. W pierwszym etapie syntezy zmieszano tetraetylokrzemian oraz alkohol etylowy. Mieszaninę ciągle mieszając utrzymywano w temperaturze 20°C w łaźni wodnej. Następnie dodano wodny roztwór kwasu fluorowodorowego i całość mieszano przez okres 15 minut. Stosunek molowy TEOS-EtOH- $\text{H}_2\text{O}$ -HF wynosił 1:4:0,5:0,1. Otrzymany roztwór dalej mieszano i dodano do niego wodny roztwór kwasu azotowego i  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . Stosunek molowy TEOS-EtOH- $\text{H}_2\text{O}$ -HF- $\text{HNO}_3$ - $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  wynosił 1:4:10:0,1:0,1:0,01. Uzyskany roztwór mieszano przez 1 minutę, a następnie przeniesiono go do szczelnie zamkniętego pojemnika i utrzymywano w temperaturze 20°C do końca procesu żelowania. Otrzymany żel dojrzewał przez 1 dzień w temperaturze 60°C. Następnie był suszony w temperaturze 40°C przez 6-7 dni i kalcynowany przez 1 godzinę w temperaturze 300°C. Otrzymane kserożele najpierw wygrzewano w piecu rurowym w temperaturze 200°C/h, a następnie w temperaturze 800°C w atmosferze helu (Rys. 30) [97].



Rys. 30. Zdjęcie przedstawia: a) mokry żel, b) materiał zol-żelowy spiekany w temperaturze 1150°C przez 1 godzinę [97].

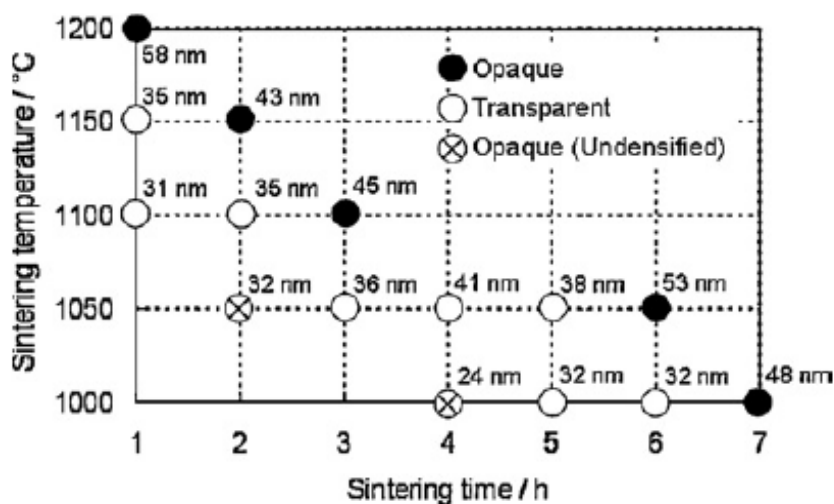


Rysunek 31 przedstawia dyfraktogram rentgenowski zarejestrowany dla materiałów zol-żelowych spiekanych w temperaturze 1150°C przez 1 godzinę. W prawym górnym rogu rysunku przedstawiono relację pomiędzy średnią ( $D$ ) krystalitów  $\text{LaF}_3$  oszacowaną na podstawie równania Williamsona-Halla, a wielkością oszacowaną na podstawie równania rozpraszania Rayleigha [97].



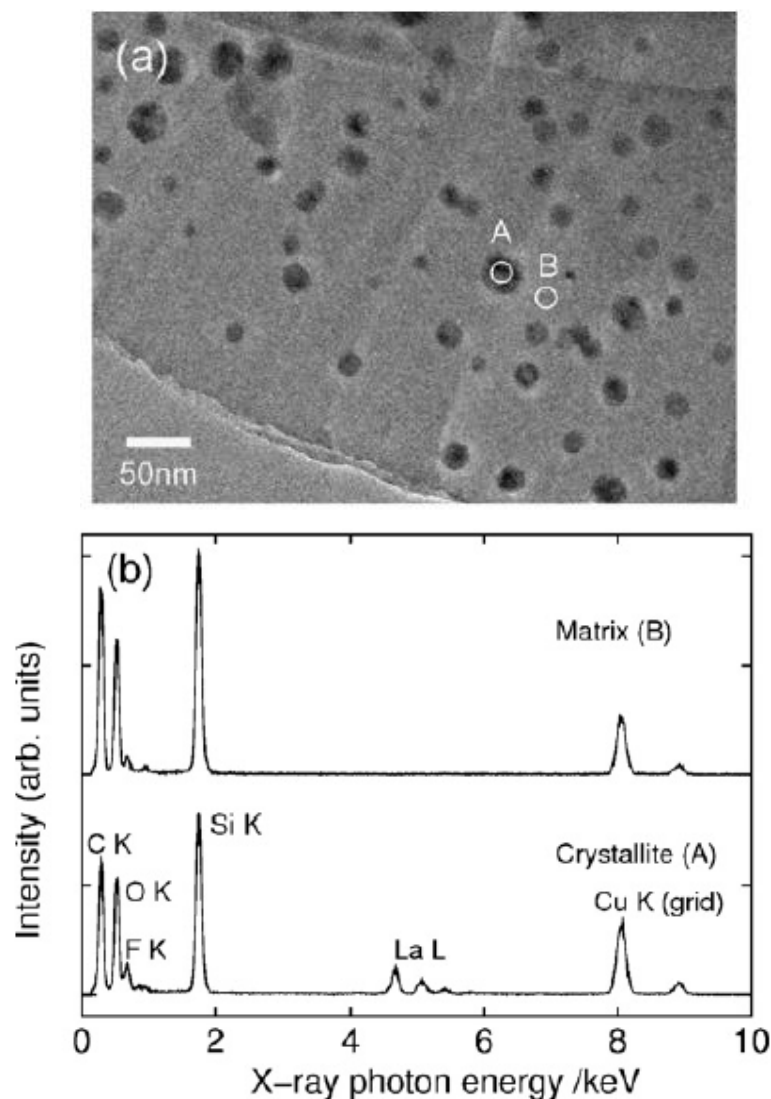
Rys. 31. Dyfraktogram rentgenowski zarejestrowany dla materiałów zol-żelowych spiekanych w temperaturze 1150°C przez 1 godzinę [97]

Na podstawie wyników rentgenowskiej analizy fazowej w większości przeanalizowanych próbek zidentyfikowano fazę krystaliczną  $\text{LaF}_3$ . Dla układów spiekanych powyżej temperatury 1050°C zidentyfikowano także krystobalit oraz kwarc. Rysunek 32 przedstawia oszacowaną wielkość otrzymanych krystalitów na podstawie równania Williamsona-Halla w funkcji temperatury i czasu spiekania.



Rys. 32. Porównanie wielkości otrzymanych krystalitów w funkcji temperatury i czasu spiekania [97].

Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że wielkość uzyskanych krystalitów wzrasta wraz z wydłużeniem czasu oraz podwyższeniem temperatury spiekania. Transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM) z przystawką EDS wykorzystano w celu oceny struktury otrzymanych materiałów zol-żelowych zawierających nanokrystalły  $\text{LaF}_3$  (Rys. 33) [97].



Rys. 33. Zdjęcie TEM układów zol-żelowych spiekanych w temperaturze 1150°C przez 1 godzinę a) oraz widma EDS zarejestrowane dla fazy krystalicznej (A) i matrycy zol-żelowej (B) [97].

Piki La oraz L zaobserwowano tylko na widmie EDS zarejestrowanym w obszarze fazy krystalicznej (A). Dodatkowo intensywność pików F oraz K jest większa na widmie EDS zarejestrowanym dla obszaru krystalicznego (A) niż dla matrycy zol-żelowej (B). Wynik ten wskazuje na to, że ciemne obszary widoczne na zdjęciu TEM to otrzymana faza krystaliczna  $\text{LaF}_3$ . Średnia wielkość krystalitów oszacowana na podstawie zdjęcia TEM wynosi ~10 nm do ~40 nm [97].

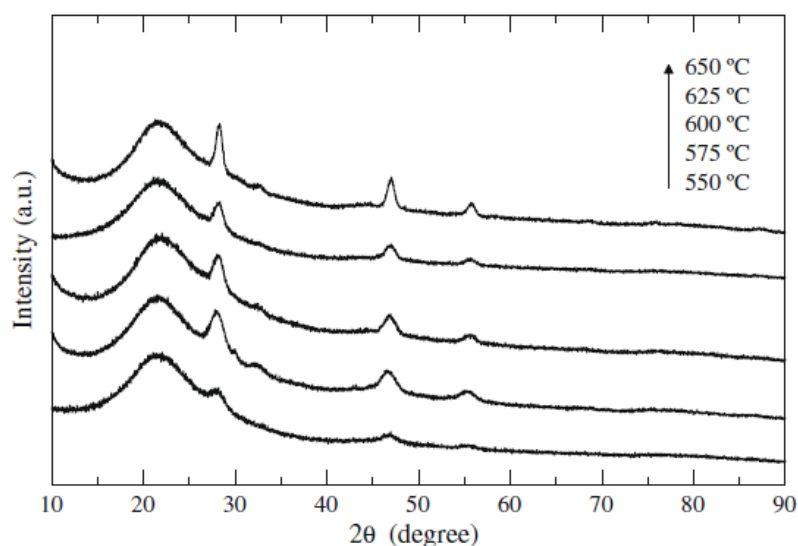
W 2003 roku Biswas i współpracownicy otrzymali metodą zol-żel materiały szklano-ceramiczne, których stosunek molowy wynosił  $0,1\text{ErF}_3\text{--}0,1\text{YbF}_3\text{--}5\text{LaF}_3\text{--}94,8\text{SiO}_2$  [98]. W wyniku kontrolowanej obróbki cieplnej kserożeli uzyskano nanokryształy  $\text{LaF}_3$  podwójnie domieszkowane jonami  $\text{Er}^{3+}\text{--Yb}^{3+}$  [98]. Wielkość kryształitów oszacowana na podstawie zdjęcia TEM wynosiła średnio 10-20 nm [98]. Następnie w 2007 roku hiszpańscy naukowcy otrzymali metodą zol-żel nanokryształy  $\text{LaF}_3\text{:Er}^{3+}$  wielkości 14 nm [99]. Rok później ta sama grupa uzyskiwała kryształy  $\text{LaF}_3$  domieszkowane jonami  $\text{Nd}^{3+}$  [100]. Wielkość uzyskanych kryształitów zależała od temperatury procesu obróbki cieplnej materiałów zol-żelowych i wynosiła odpowiednio 7,9 nm dla układów wygrzewanych w temperaturze  $800^\circ\text{C}$  oraz 12,2 nm dla układów wygrzewanych w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  [100]. Natomiast w 2010 roku otrzymali nanokryształy  $\text{LaF}_3$  domieszkowane jonami  $\text{Pr}^{3+}$  oraz podwójnie domieszkowane jonami  $\text{Yb}^{3+}$  oraz  $\text{Pr}^{3+}$  [101]. Skład układu wynosił  $95\text{SiO}_2\text{--}5\text{LaF}_3$  (0,1% mol  $\text{Pr}^{3+}$  i 0,3% mol  $\text{Yb}^{3+}$ ). Otrzymane kserożele wygrzewano w temperaturze  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  oraz  $1000^\circ\text{C}$ . Zaobserwowano, że średnia wielkość uzyskanych nanokryształów  $\text{LaF}_3$  rośnie wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania (Tabela 12) [101].

Tabela 12. Porównanie otrzymanych wielkości nanokryształów  $\text{LaF}_3$  w zależności od temperatury wygrzewania kserożeli [101].

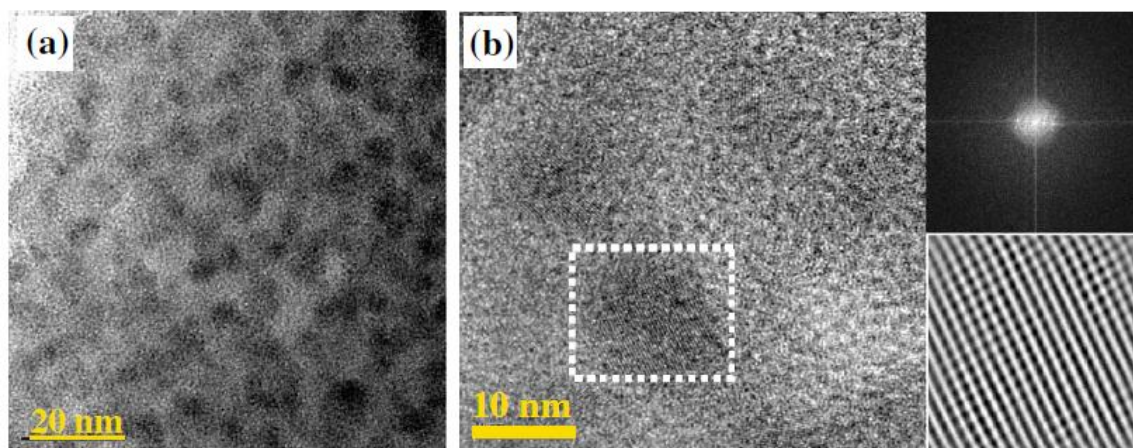
Lantanowce	$700^\circ\text{C}$	$800^\circ\text{C}$	$900^\circ\text{C}$	$1000^\circ\text{C}$
0,1 $\text{Pr}^{3+}$	$8,5\pm 0,2$	$10,6\pm 0,1$	$13,6\pm 0,1$	$19,2\pm 0,2$
0,3 $\text{Yb}^{3+}$ - 0,1 $\text{Pr}^{3+}$	$8,7\pm 0,2$	$10,6\pm 0,1$	$15,6\pm 0,2$	$24,8\pm 0,4$

Santana-Alonso i współpracownicy otrzymali metodą zol-żel nanokryształy  $\text{NaYF}_4$  domieszkowane jonami  $\text{Eu}^{3+}$ , których skład molowy wynosił  $95\text{SiO}_2\text{--}5\text{NaYF}_4\text{--}0,1\text{Eu}^{3+}$  [102]. W pierwszym etapie syntezy zmieszano w kolejności tetraetylokrzemian, alkohol etylowy, wodę oraz kwas octowy jako katalizator. Otrzymany roztwór mieszano przez godzinę w temperaturze pokojowej. Stosunek molowy  $\text{TEOS--EtOH--H}_2\text{O--CH}_3\text{COOH}$  wynosił 1:4:10:0,5. Po zakończonym procesie hydrolizy do wyjściowego roztworu dodano sole  $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  oraz  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , które rozpuszczono w kwasie trifluorooctowym (TFA) i wodzie. Stosunek molowy jonów metali do  $\text{CF}_3\text{COOH}$  wynosił 1:4. Otrzymany po zmieszaniu jednorodny roztwór wirowano przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Po tym czasie roztwór

przeniesiono do szczelnie zamkniętego pojemnika i przechowywano w temperaturze 35°C przez 1-2 tygodnie aż do uzyskania żelu. Otrzymany żel suszono w tej samej temperaturze przez kolejnych kilka tygodni. Uzyskane kserożele wygrzewano w zakresie temperatur od 550°C do 650°C w celu otrzymania nanokryształów NaYF<sub>4</sub> rozproszonych w matrycy zol-żelowej. Badania strukturalne dla otrzymanych układów zol-żelowych wykonano przy użyciu rentgenowskiej analizy fazowej (XRD) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) (Rys. 34-35). Rysunek 34 przedstawia dyfraktogram rentgenowski zarejestrowany dla otrzymanych materiałów zol-żelowych wygrzewanych w zakresie temperatury 550°C – 650°C [102]. Natomiast rysunek 35 przedstawia zdjęcie TEM i HRTEM wykonane dla układów wygrzewanych w temperaturze 650°C [102].



Rys. 34. Dyfraktogram rentgenowski zarejestrowany dla układu 95SiO<sub>2</sub>-5NaYF<sub>4</sub>-0,1Eu<sup>3+</sup> (% mol) poddanego obróbce termicznej w zakresie temperatur 550°C – 650°C [102].



Rys. 35. Zdjęcie mikroskopowe układu zol-żelowego zawierającego nanokryształy NaYF<sub>4</sub>: a) wykonane techniką TEM, b) wysoko-rozdzielcze zdjęcie wykonane techniką HRTEM [102].

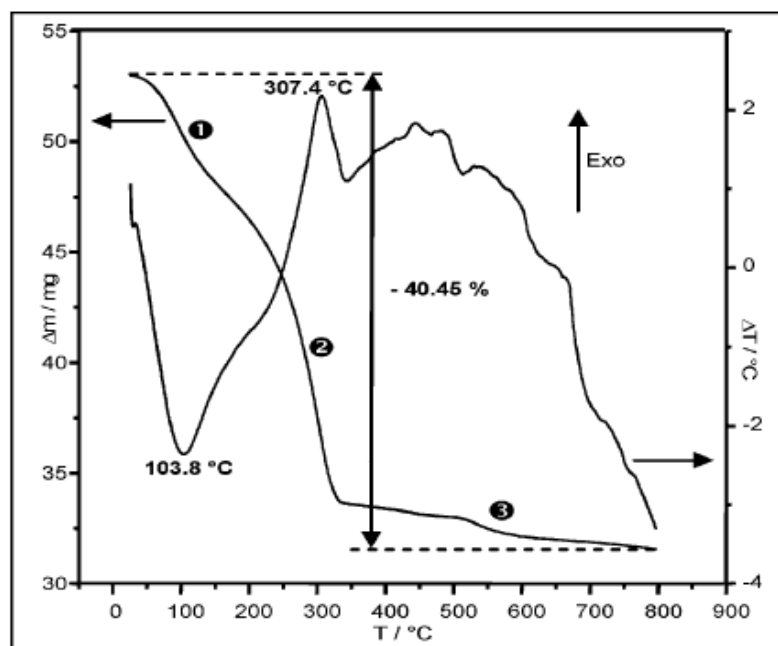
Na podstawie przeprowadzonych badań XRD zidentyfikowano regularną fazę krystaliczną w uzyskanych nanokryształach NaYF<sub>4</sub>. Wielkość otrzymanych krystalitów NaYF<sub>4</sub> oszacowano na podstawie równania Scherrer'a. Zaobserwowano, że rozmiar uzyskanych krystalitów wzrasta wraz z podniesieniem temperatury wygrzewania. Tabela 13 przedstawia średni promień nanokryształów otrzymanych w wyniku wygrzewania wyjściowych kserożeli w różnej temperaturze [102].

Tabela 13. Oszacowana wielkość krystalitów dla układu 95SiO<sub>2</sub>-5NaYF<sub>4</sub>-0,1Eu<sup>3+</sup> (% mol) wygrzewanego w zakresie temperatur 550–650°C [102].

Temperatura °C	Promień (nm)
550	4,3
575	4,9
600	5,8
625	6,7
650	9,6

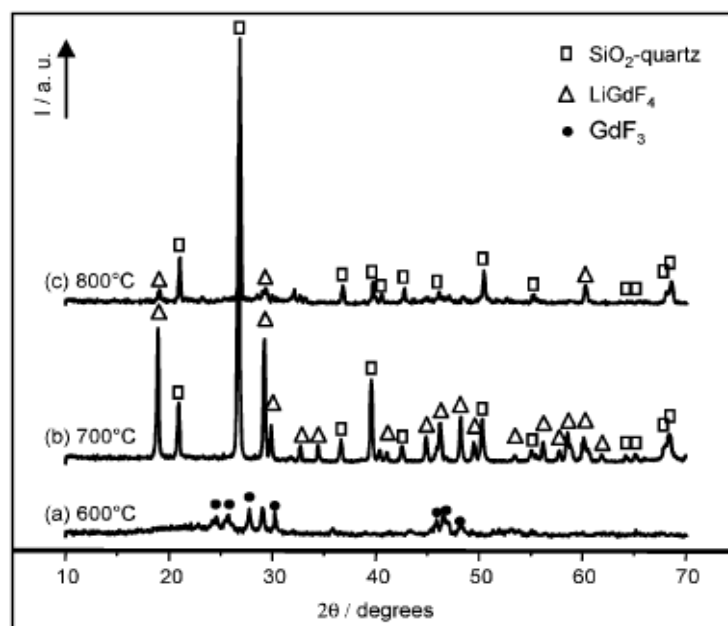
Analiza zdjęć mikroskopowych wykazała obecność krystalitów o sferycznym kształcie równomiernie rozproszonych w matrycy zol-żelowej. Średni promień uzyskanych nanokryształów wynosi ~10 nm. Wynik ten jest porównywalny z obliczeniami wykonanymi na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej XRD [102].

Lepoutre i współpracownicy otrzymali nanokryształy LiGdF<sub>4</sub> domieszkowane jonami Eu<sup>3+</sup> [103]. Proces syntezy zol-żel prowadzono w dwóch etapach. W pierwszej kolejności octany metali ziem rzadkich (Gd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, Eu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> oraz Li(CH<sub>3</sub>COO)) rozpuszczono w kwasie trifluorooctowym (TFA). Równolegle przygotowano roztwór tetraetylokrzemianu, alkoholu metylowego oraz wody w stosunku 1:2:3. Roztwory połączono po godzinie intensywnego mieszania każdego z nich. Stosunek molowy otrzymanego zolu: Gd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>-Eu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>-Li(CH<sub>3</sub>COO)-TFA-TEOS-MeOH-H<sub>2</sub>O wynosił 0,95:0,05:1:20:9:16:28. Następnie otrzymany roztwór poddano procesowi dojrzewania aż do uzyskania jednorodnego i półprzezroczystego żelu. Uzyskany żel suszono w temperaturze 80°C przez 15 godzin. Po tym czasie otrzymane kserożele wygrzewano przez 1 godzinę w temperaturze 600°C, 700°C oraz 800°C w atmosferze argonu. W celu zbadania procesu rozkładu termicznego układu SiO<sub>2</sub>-LiGdF<sub>4</sub> wykorzystano analizę termogravimetryczną (TG) oraz różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) (Rys. 36) [103].



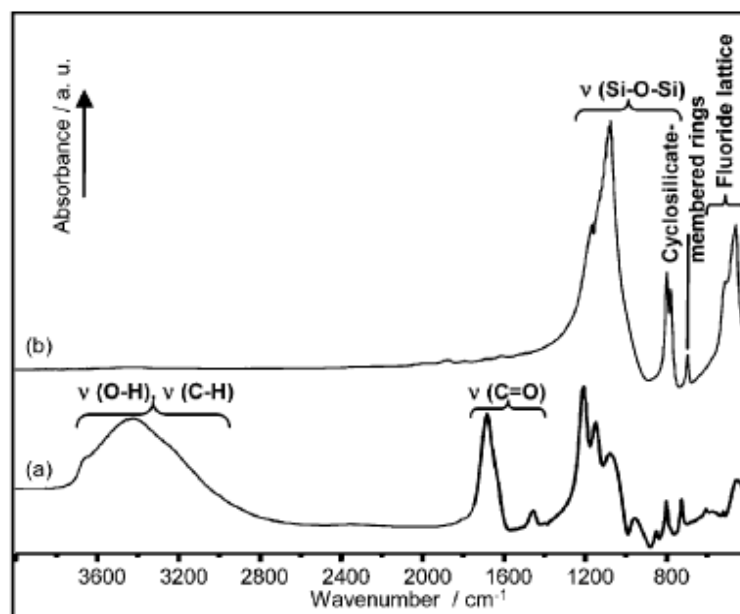
Rys. 36. Krzywe TG/DSC dla kserożeli  $\text{SiO}_2\text{--LiGdF}_4$  [103].

Na podstawie przeprowadzonych badań termicznych zarejestrowano trójstopniowy profil rozkładu w zakresie temperatur 25-200°C, 200-330°C oraz 330-800°C. Proces endotermiczny obserwowany w temperaturze 104°C związany jest z desorpcją wody oraz alkoholu metylowego. Pomiedzy temperaturą 200°C a 330°C zaobserwowano znaczną utratę masy kserożeli, która odpowiada rozkładowi związków organicznych pozostających w układzie zol-żelowym. Dodatkowo w etapie tym widoczny jest rozkład termiczny trifluorooctanów  $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  oraz  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{COO})$ , który związany jest z formowaniem się fluorkowej fazy krystalicznej. Ostatnia utrata masy kserożeli związana jest z rozkładem resztek związków organicznych obecnych w matrycy zol-żelowej. Wpływ temperatury procesu wygrzewania na formowanie się fazy krystalicznej układu  $\text{SiO}_2\text{--LiGdF}_4$  badano w zakresie temperatur 600-800°C. Rysunek 37 przedstawia dyfraktogramy zarejestrowane dla próbek wygrzewanych przez 1 godzinę w atmosferze argonu. Analiza rentgenowska wykazała, że w próbkach wygrzewanych w temperaturze 600°C obecna jest tylko faza  $\text{GdF}_3$ . Podniesienie temperatury wygrzewania kserożeli do 700°C spowodowało utworzenie fluorkowej fazy  $\text{LiGdF}_4$  rozproszonej w matrycy krzemionkowej. Obróbka cieplna powyżej 700°C powoduje natomiast rozkład fazy krystalicznej  $\text{LiGdF}_4$ .



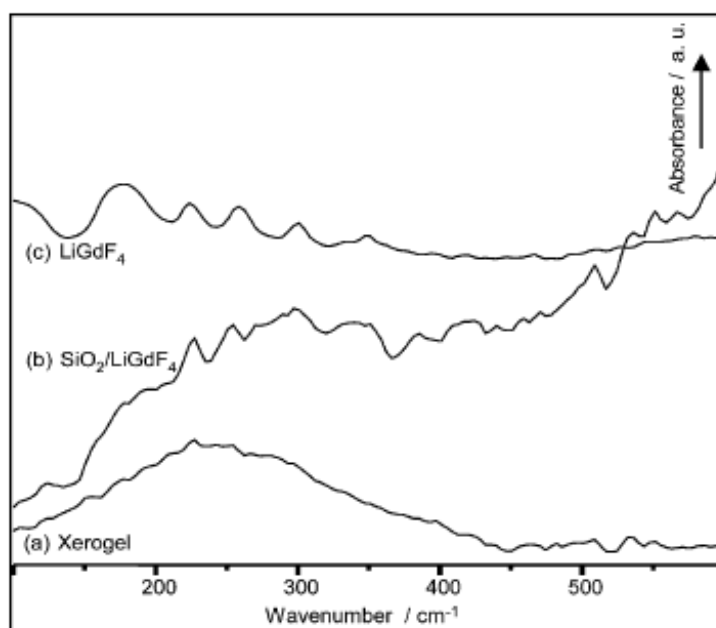
Rys. 37. Dyfraktogramy zmierzone dla nieomieszkowanego układu  $\text{LiGdF}_4\text{-SiO}_2$  otrzymanego w wyniku wygrzewania kserożeli w temperaturze a) 600°C, b) 700°C, c) 800°C przez 1 godzinę w atmosferze argonu [103].

Spektroskopię w podczerwieni (IR) wykonano w celu sprawdzenia czy podczas procesu obróbki cieplnej usunięto z układu pozostałości organiczne powstałe podczas syntezy zol-żel. Widma w podczerwieni zarejestrowano w zakresie częstotliwości od  $400\text{ cm}^{-1}$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 38). Na widmie w podczerwieni zarejestrowanym dla wyjściowych kserożeli widoczne jest szerokie pasmo w zakresie częstotliwości od  $2800\text{ cm}^{-1}$  do  $3760\text{ cm}^{-1}$  związane z drganiami rozciągającym grup O-H oraz C-H [103].



Rys. 38. Widma FT-IR zarejestrowane dla układu  $\text{LiGdF}_4\text{-SiO}_2$  a) przed procesem wygrzewania, b) wygrzewanego w temperaturze 700°C przez 1 godzinę w atmosferze argonu [103].

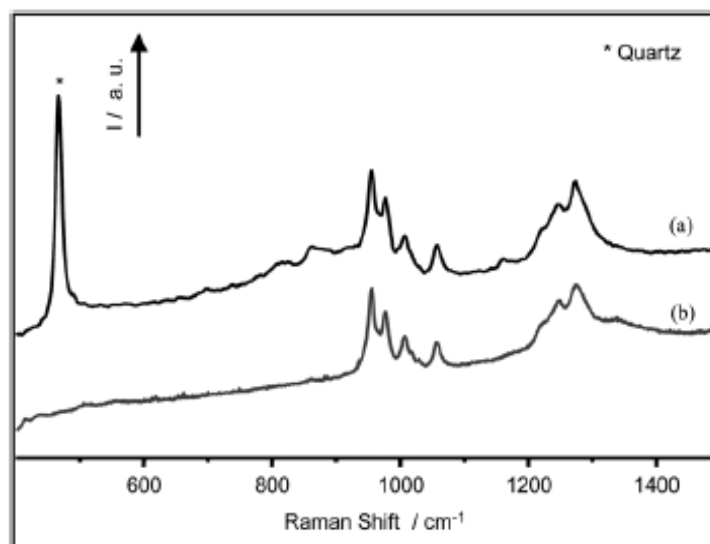
Pasmo położone przy około  $1680\text{ cm}^{-1}$  i  $1460\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom C=O związanym z kwasem trifluorooctowym użytym podczas procesu syntezy. Pasma zarejestrowane pomiędzy  $1400 - 1700\text{ cm}^{-1}$  widoczne na obu widmach przypisane są grupie siloksanowej. Na widmie w podczerwieni zarejestrowanym dla materiałów zol-żelowych otrzymanych po procesie obróbki cieplnej zidentyfikowano pasma w zakresie częstotliwości  $1400\text{ cm}^{-1} - 850\text{ cm}^{-1}$  związane z drganiami asymetrycznymi Si-O-Si w krzemionce. Pasmo przy około  $800\text{ cm}^{-1}$  odpowiada symetrycznym drganiom Si-O-Si. Sygnał obserwowany pomiędzy  $750\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  przypisuje się drganiom fazy krystalicznej. W celu udokumentowania obecności fazy  $\text{LiGdF}_4$  zarejestrowano widma w dalekiej podczerwieni (Rys. 39) [103].



Rys. 39. Widma w dalekiej podczerwieni zarejestrowane dla układów zol-żelowych a) przed procesem wygrzewania, b) wygrzewanych w temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$  przez 1 godzinę w atmosferze argonu, c) czysty proszek  $\text{LiGdF}_4$  otrzymany metodą zol-żel [103].

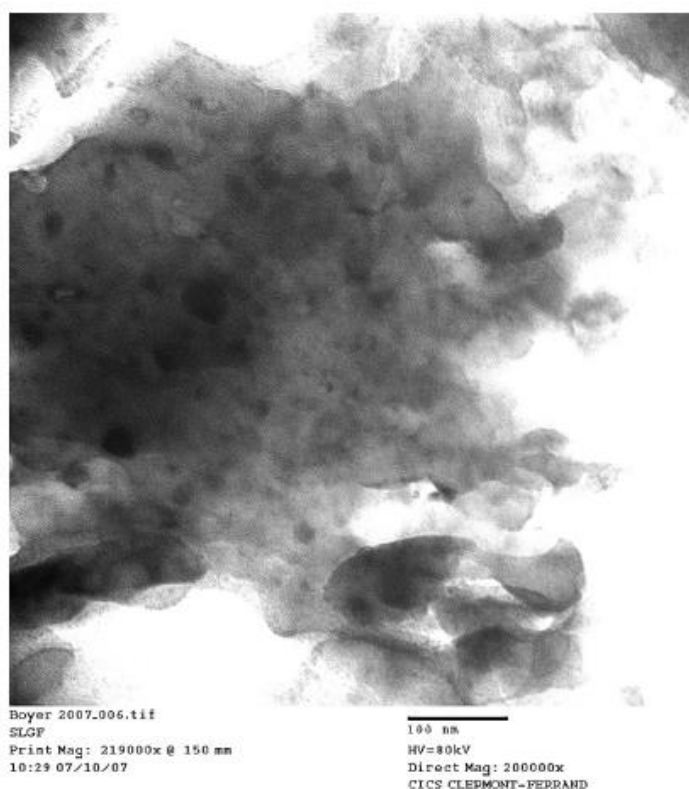
Widmo zarejestrowane dla materiału zol-żelowego wygrzewanego w temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$  wykazuje te same pasma absorpcyjne co widmo zarejestrowane dla czystego układu  $\text{LiGdF}_4$ . Rysunek 40 przedstawia porównanie widma Ramana zarejestrowanego dla materiału zol-żelowego wygrzewanego w temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$  przez 1 godzinę w atmosferze argonu z widmem Ramana czystego  $\text{LiGdF}_4$ . Pasma zlokalizowane pomiędzy  $900\text{ cm}^{-1}$  i  $1400\text{ cm}^{-1}$  są charakterystyczne dla związków tetrafluorku. Pasmo absorpcyjne przy  $466\text{ cm}^{-1}$  związane jest z matrycą krzemianową. Na podstawie przeprowadzonych badań zidentyfikowano dwie fazy:  $\text{LiGdF}_4$  oraz  $\text{SiO}_2$ , co jest zgodne z wynikami XRD oraz FT-IR.





Rys. 40. Widma Ramana zarejestrowane dla a) materiałów zol-żelowych wygrzewanych w temperaturze 700°C przez 1 godzinę w atmosferze argonu, c) czystego LiGdF<sub>4</sub> [103].

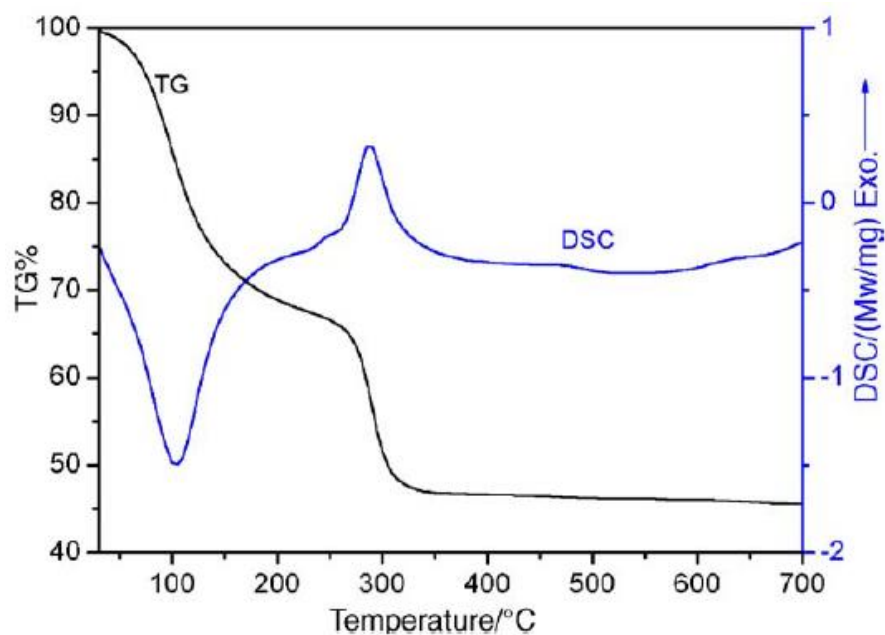
Rysunek 41 przedstawia zdjęcie mikroskopowe TEM materiałów zol-żelowych wygrzewanych w temperaturze 700°C przez 1 godzinę w atmosferze argonu.



Rys. 41. Zdjęcie TEM materiałów zol-żelowych wygrzewanych w temperaturze 700°C przez 1 godzinę w atmosferze argonu rejestrowane przy powiększeniu 200000 x [103].

Średnia wielkość otrzymanych krystalitów LiGdF<sub>4</sub> oszacowana na podstawie zdjęcia TEM wynosiła około 20 nm.

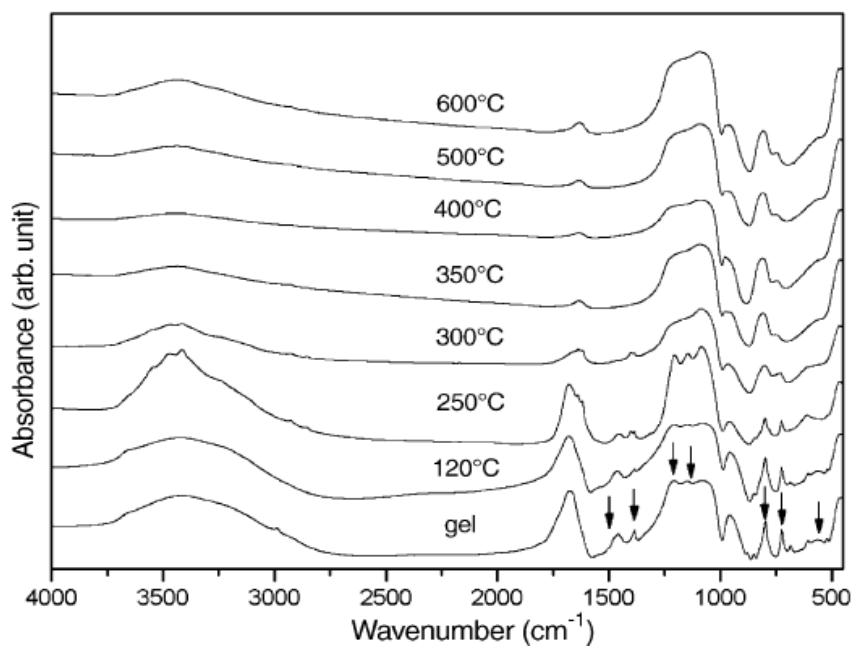
W 2006 roku chińscy naukowcy otrzymali po raz pierwszy metodą zol-żel układ  $\text{YF}_3\text{-SiO}_2$  [104]. W syntezie zol-żel wykorzystano TEOS, który rozpuszczono w alkoholu etylowym. Otrzymany roztwór mieszano przez 30 minut. Następnie octan itru rozpuszczono w kwasie trifluorooctowym i dodano do wyjściowego roztworu. Dodano kwas octowy jako katalizator. Stosunek molowy otrzymanego roztworu  $\text{TEOS-Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{:H}_2\text{O-CF}_3\text{COOH}$  wynosił 1:0,1:10:0,6. Otrzymany zol mieszano przez 5 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie przelano go do pojemnika. Po przekształceniu zolu w żel był on poddany procesowi dojrzewania. Etap ten trwał tydzień i był prowadzony w temperaturze pokojowej. Otrzymany żel następnie suszono w temperaturze  $120^\circ\text{C}$  przez kolejny tydzień. Uzyskane kserożele poddano obróbce termicznej w różnej temperaturze. Rysunek 42 przedstawia krzywą TG/DSC zarejestrowaną dla układu  $10\text{YF}_3\text{-90SiO}_2$  [104].



Rys. 42. Krzywe TG/DSC dla układu  $10\text{YF}_3\text{-90SiO}_2$  ogrzewane z szybkością  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  [104].

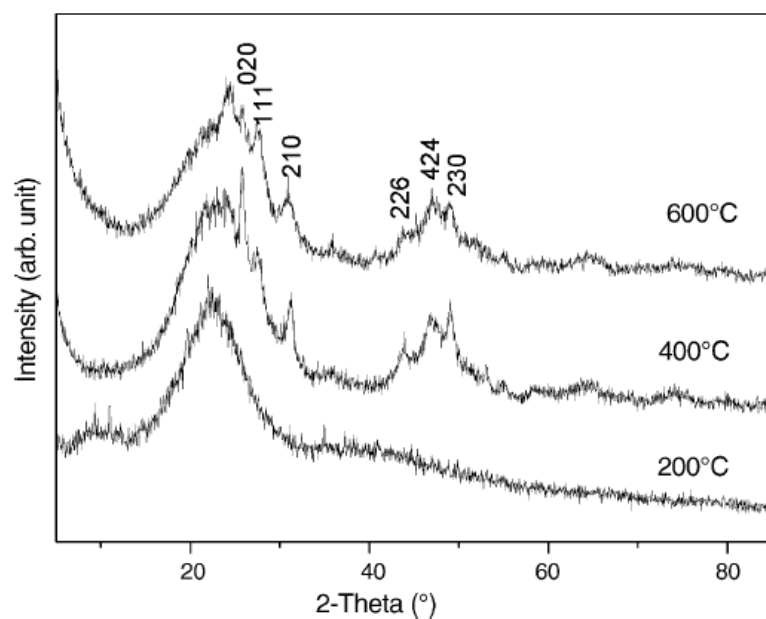
Utratę masy badanej próbki na poziomie 35% zaobserwowano w okolicy  $100^\circ\text{C}$ . Efekt endotermiczny związany jest z rozkładem rozpuszczalników wykorzystanych w metodzie zol-żel. Kolejna utrata masy przy temperaturze  $290^\circ\text{C}$  na poziomie 20% związana jest z rozkładem  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  i formowaniem się fazy krystalicznej  $\text{YF}_3$ . Rysunek 43 przedstawia widma FT-IR zarejestrowane dla materiałów zol-żelowych wygrzewanych w różnej temperaturze [104]. Pasma absorpcji widoczne w zakresie częstotliwości  $3500 - 3400\text{ cm}^{-1}$  oraz pasmo przy około  $1640\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom

rozciągającym oraz zginającym cząsteczek wody. Intensywność tych pasm wyraźnie maleje wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania materiałów zol-żelowych.



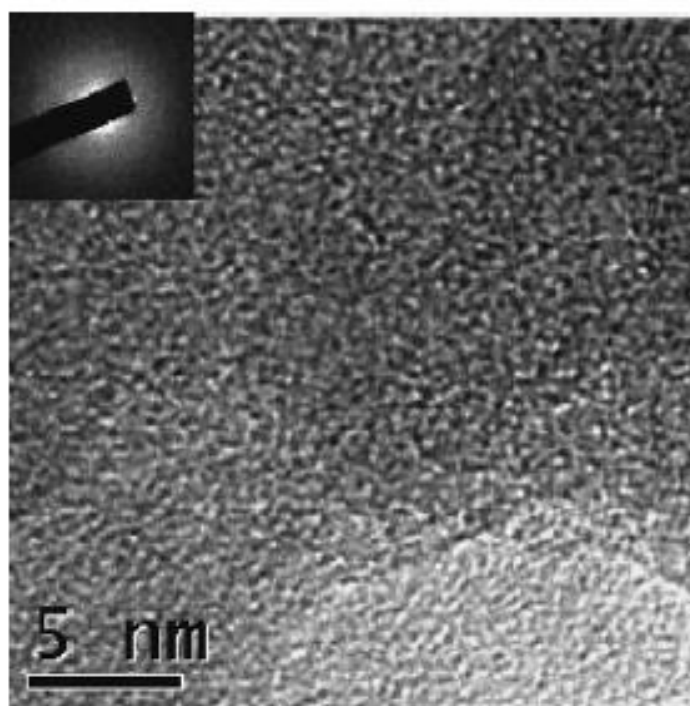
Rys. 43. Dyfraktogram rentgenowski zarejestrowany dla materiałów zol-żelowych wygrzewanych w różnej temperaturze [104].

Pasma przy około 1100 cm<sup>-1</sup> oraz przy 800 cm<sup>-1</sup> (oznaczone na widmie strzałkami) związane są z wiązaniem Si-O oraz z drganiami octanu i/lub trifluorooctanu w kserożelach. Pasma te zanikają na widmach FT-IR, gdy temperatura wygrzewania materiałów zol-żelowych przekracza 350°C, co wskazuje na całkowity rozkład pozostałości związków organicznych. Rysunek 44 przedstawia dyfraktogram rentgenowski zarejestrowany dla układów zol-żelowych wygrzewanych w temperaturze 200°C, 400°C oraz 600°C [104]. Układ wygrzewany w temperaturze 200°C jest amorficzny. W przypadku próbki poddanej obróbce cieplnej w temperaturze 400°C oraz 600°C zidentyfikowano piki przyporządkowane fazie krystalicznej YF<sub>3</sub>. Rysunki 45-48 przedstawiają zdjęcia TEM wykonane dla układów zol-żelowych wygrzewanych w różnych temperaturach. Zaobserwowano, że materiały poddane procesowi obróbki termicznej w najniższej temperaturze nie zawierają nanokryształów. W materiałach wygrzewanych w temperaturze 400°C zaobserwowano wiele krystalitów wielkości od 20 do 100 nm. Poza tym stwierdzono obecność mezoporów wielkości od kilku do kilkudziesięciu nm. Analiza wysokorozdzielczego zdjęcia (HRTEM) wykazała, że każda cząstka składa się z losowo zorientowanych kryształów YF<sub>3</sub> o wielkości 5 nm.

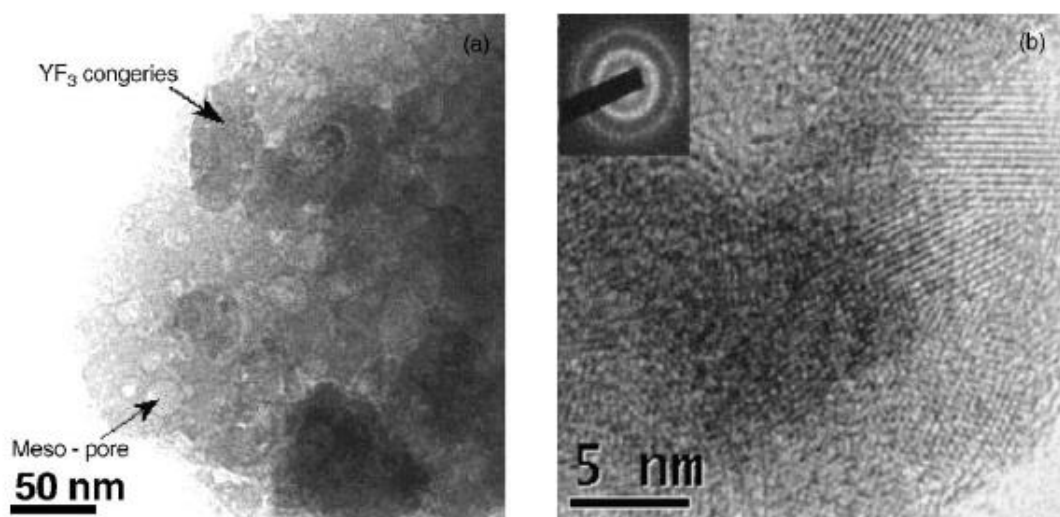


Rys. 44. Dyfraktogram zarejestrowany dla układów zol-żelowych wygrzewanych w różnych temperaturach [104].

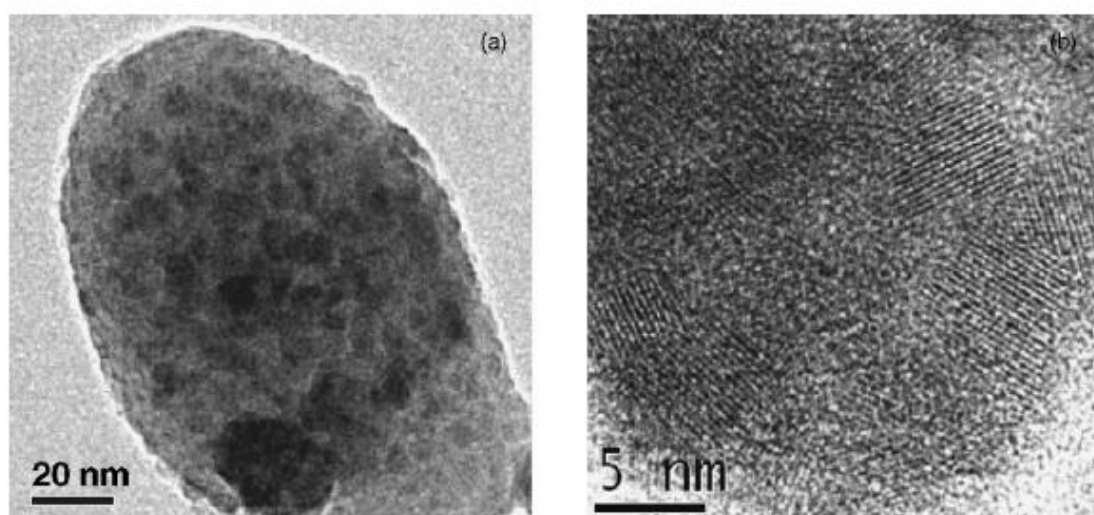
Podniesienie temperatury wygrzewania materiałów zol-żelowych do temperatury 500°C powoduje otrzymanie krystalitów wielkości 10-30 nm. Dodatkowo nie obserwuje się wzrostu kryształów  $YF_3$ . Dalszy wzrost temperatury, w jakiej prowadzony jest proces obróbki cieplnej kserożeli, prowadzi do jednorodnego rozłożenia krystalitów w całej matrycy zol-żelowej.



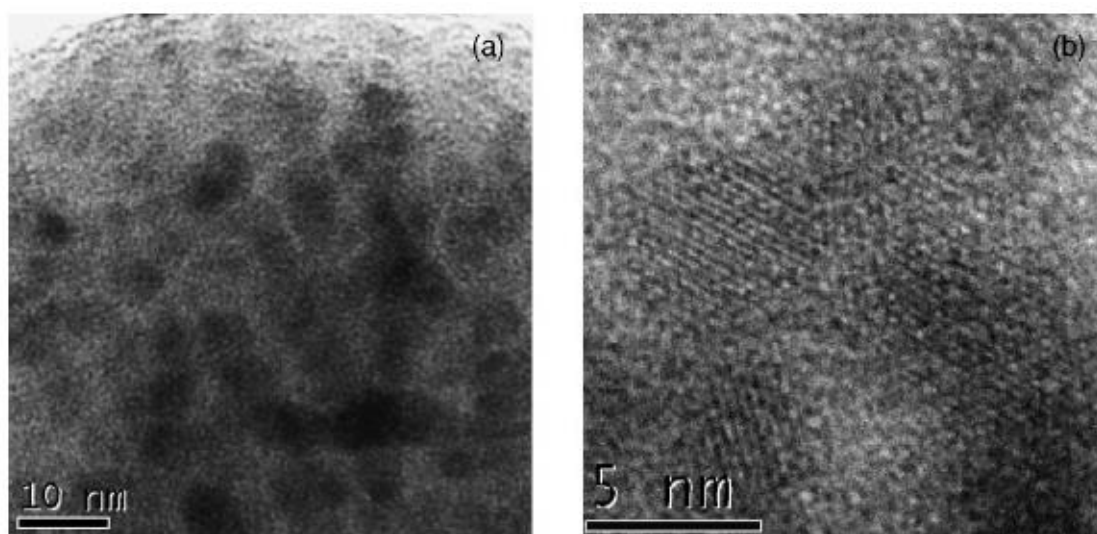
Rys. 45. Zdjęcie TEM dla układu wygrzewanego w temperaturze 200°C [104].



Rys. 46. Zdjęcie dla układu wygrzewanego w temperaturze 400°C: a) TEM, b) HRTEM [104].

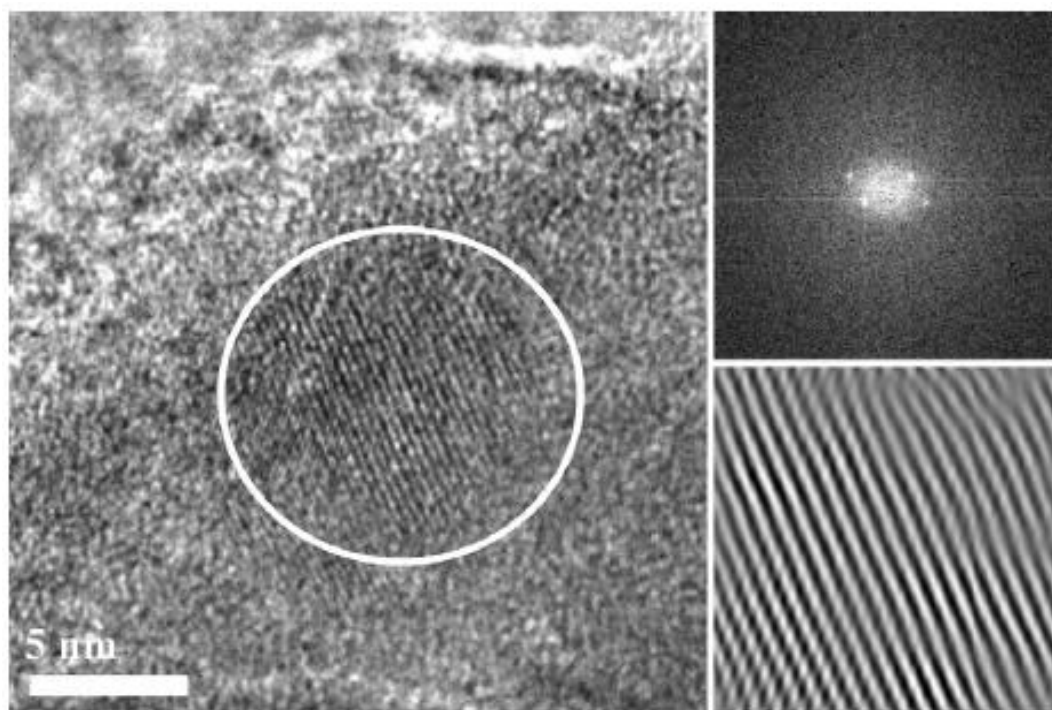


Rys. 47. Zdjęcie dla układu wygrzewanego w temperaturze 500°C: a) TEM, b) HRTEM [104].



Rys. 48. Zdjęcie dla układu wygrzewanego w temperaturze 600°C: a) TEM, b) HRTEM [104].

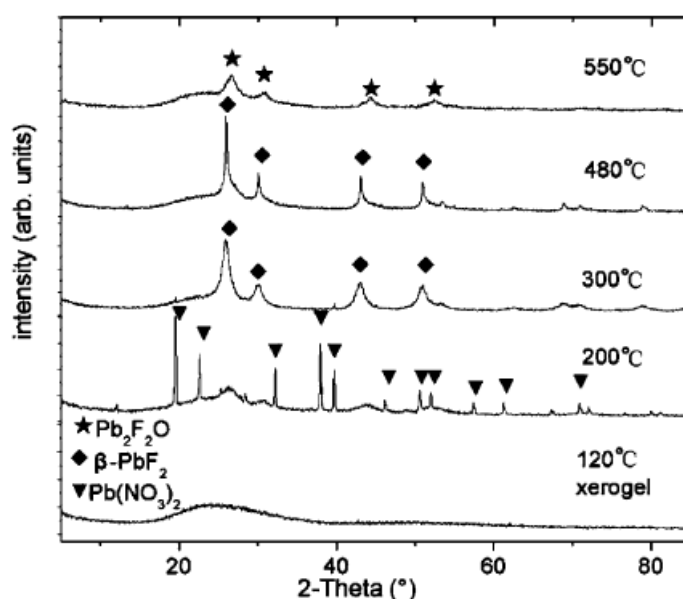
W 2010 roku J. Méndez-Ramos i współpracownicy otrzymali metodą zol-żel po raz pierwszy nanokryształy  $\text{YF}_3$  potrójnie aktywowane jonami  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  i  $\text{Tm}^{3+}$  [105]. Hiszpańska grupa badawcza w tym samym roku otrzymała także układ zawierający nanokryształy  $\text{YF}_3$  domieszkowane jonami  $\text{Yb}^{3+}$ – $\text{Er}^{3+}$ – $\text{Tm}^{3+}$  [106]. W obu przypadkach w syntezie zol-żel wykorzystano TEOS, alkohol etylowy, wodę oraz kwas octowy jako katalizator. Proces hydrolizy trwał 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Stosunek molowy TEOS–EtOH– $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CH}_3\text{COOH}$  dla obu układów wynosił 1:4:10:0,5. W obu przypadkach odpowiednie octany metali rozpuszczono w kwasie trifluorooctowym (TFA) i dodano do wyjściowego roztworu. Stosunek molowy jonów metali do TFA wynosił 1:4. Otrzymane roztwory mieszano przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Żel otrzymano pozostawiając jednorodny roztwór w szczelnie zamkniętym pojemniku w temperaturze 35°C przez kilka dni. Następnie żele wysuszono przez powolne odparowanie pozostałości wody i rozpuszczalnika. Otrzymane kserożele w obu przypadkach wygrzewano w temperaturze 675°C. W obu przypadkach otrzymano strukturę rombowa  $\text{YF}_3$ , a promień uzyskanych krystalitów miał średnią długość 7 nm. Wielkość ta jest mniejsza niż dla krystalitów uzyskanych tradycyjną metodą wysokotemperaturowego topienia [106]. Rysunek 49 przedstawia zdjęcie HRTEM wykonane dla drugiego układu zawierającego krystality  $\text{YF}_3$  potrójnie domieszkowane jonami  $\text{Yb}^{3+}$ – $\text{Er}^{3+}$ – $\text{Tm}^{3+}$  [106].



Rys. 49. Zdjęcie HRTEM wykonane dla układu 90SiO<sub>2</sub>–10YF<sub>3</sub> wygrzewanego w T = 675°C [106].

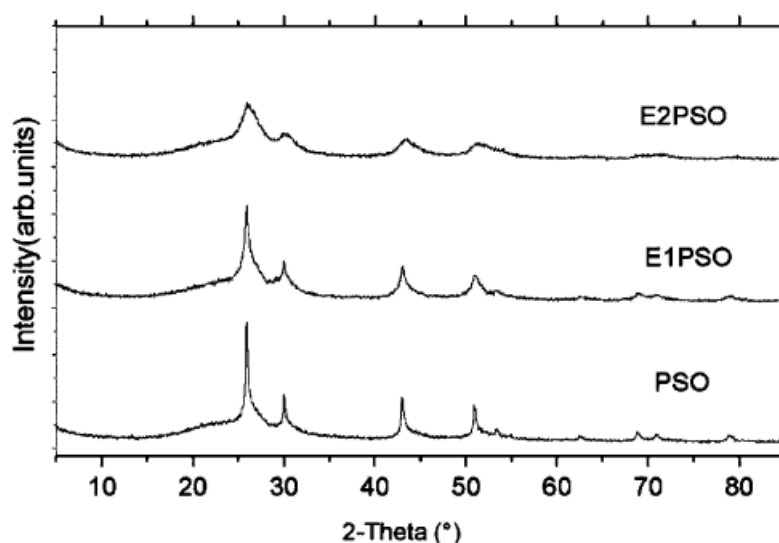
Na zdjęciu HRTEM widać siatkę o stałym odstępnie 0,303 nm przypisaną do płaszczyzny (111)  $\text{YF}_3$ , co wskazuje na wysoki stopień krystaliczności uzyskanych nano-układów.

W ostatnich latach niskotemperaturową metodą zol-żel otrzymano także układy zawierające nanokryształy  $\text{MgF}_2$  [107],  $\text{BaF}_2$  [108-109],  $\text{SrF}_2$  [110] oraz  $\text{CaF}_2$  [111-112] domieszkowane jonami pierwiastków ziem rzadkich. Spośród nanokryształów  $\text{MX}_2$  na szczególną uwagę zasługuje układ zawierający nanokryształy  $\text{PbF}_2$ . W 2004 roku chiński zespół naukowców otrzymał metodą zol-żel nanokryształy  $\text{PbF}_2$  domieszkowane jonami  $\text{Er}^{3+}$  [113]. W procesie hydrolizy wykorzystano tetraetylokrzemian, który rozpuszczono w alkoholu etylenowym. Następnie dodano N, N-dimetyloformamid (DMF) jako dodatek kontrolujący suszenie. Proces hydrolizy trwał 30 minut. Jony metali wprowadzono w postaci soli octanowych, które rozpuszczono w kwasie trifluorooctowym i wodzie. Oba roztwory zmieszano. Kwas azotowy zastosowano jako katalizator. Stosunek molowy końcowego roztworu  $\text{TEOS-EtOH-DMF-Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O-Er}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{-TFA-H}_2\text{O-HNO}_3$  wynosi 1:2:2:0,1:x:0,6:4:0,4 ( $x = 0; 0,01; 0,02$ ). Otrzymany zol mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie przelano do pojemnika. Uzyskany żel został poddany procesowi dojrzewania przez 2 dni w pokojowej temperaturze, a następnie był suszony w zakresie temperatur 40 – 120°C przez 1 tydzień. Rysunek 50 przedstawia dyfraktogram rentgenowski zarejestrowany dla układu zol-żelowego wygrzewanego w różnej temperaturze [113].



Rys. 50. Dyfraktogram zarejestrowany dla układu zol-żelowego wygrzewanego w zakresie temperatur 200-550°C [113].

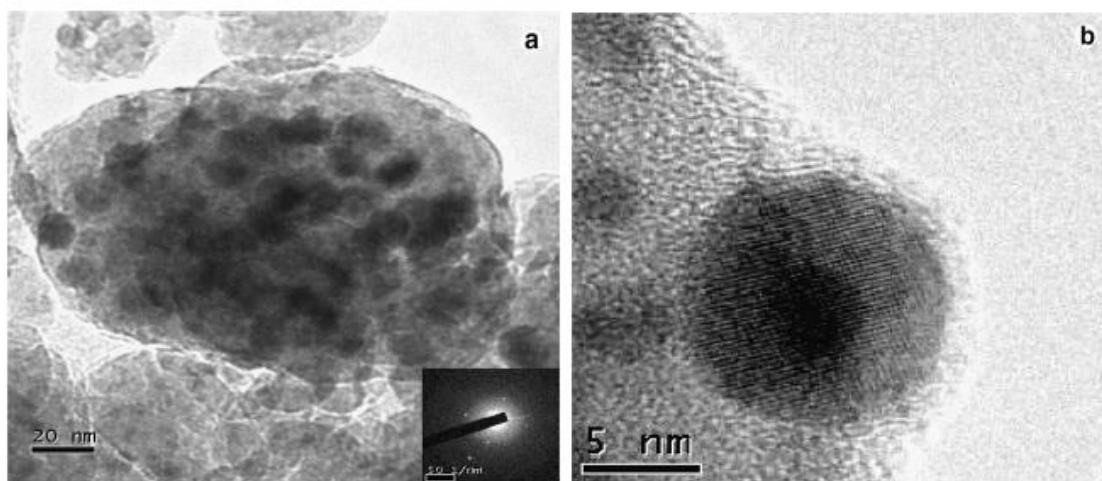
Podczas wygrzewania układów zol-żelowych w temperaturze 200°C zidentyfikowano jedynie fazę krystaliczną  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Wzrost temperatury obróbki cieplnej do 300°C spowodował zanik fazy  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  i pojawienie się fazy regularnej  $\beta\text{-PbF}_2$ . Natomiast zwiększenie temperatury wygrzewania kserożeli do 480°C spowodowało wzrost intensywności linii dyfrakcyjnych związanych z obecnością fazy krystalicznej  $\beta\text{-PbF}_2$ . W wyniku podniesienia temperatury wygrzewania do  $T = 550^\circ\text{C}$  następuje przemiana w wyniku utleniania fazy  $\beta\text{-PbF}_2$  do  $\text{Pb}_2\text{OF}_2$ . Rysunek 51 przedstawia dyfraktogram rentgenowski zarejestrowany dla układów zol-żelowych domieszkowanych różnymi stężeniami jonów  $\text{Er}^{3+}$  [113].



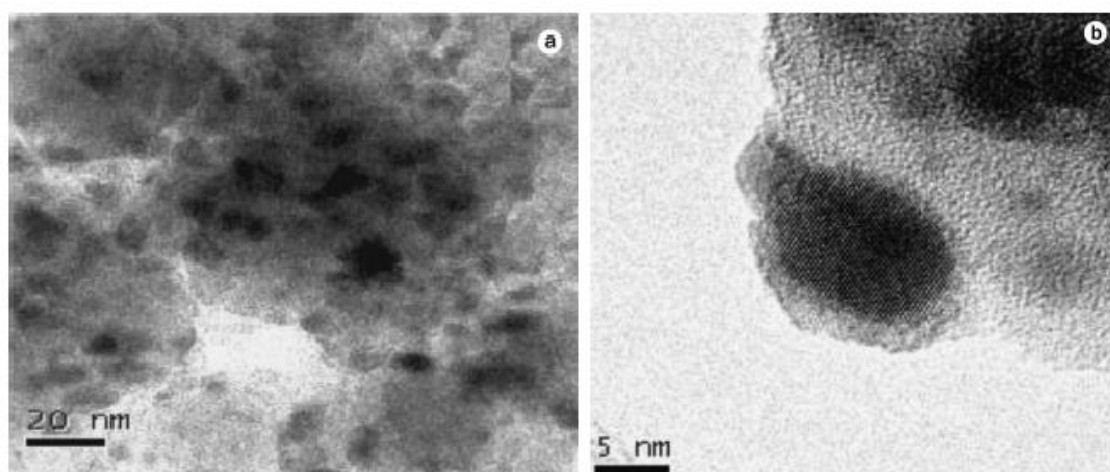
Rys. 51. Dyfraktogram rentgenowski dla układu zol-żelowego domieszkowanego  $\text{ErF}_3$  o różnych stężeniach 0,1 oraz 2 (% mol) oraz wygrzewanego w temperaturze 480°C [113].

Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że linie dyfrakcyjne poszerzają się wraz ze wzrostem stężenia domieszki optycznie aktywnej. Na podstawie wzoru Scherrer'a oszacowano średnią wielkość otrzymanych kryształów  $\text{PbF}_2$ , która wynosiła 20 nm, 15 nm oraz 9 nm. Zaobserwowano, że wielkość kryształów maleje wraz ze wzrostem stężenia jonów erbu. W celu zweryfikowania struktury badanych układów wykonano zdjęcia TEM (Rys. 52-54) [113]. Na zdjęciu TEM materiałów niedomieszkowanych jonami  $\text{Er}^{3+}$  zidentyfikowano nanokryształy  $\beta\text{-PbF}_2$  równomiernie rozproszone w matrycy zol-żelowej (Rys. 52). Ich średnia wielkość wynosi około 10 nm. Dla układów wygrzewanych w temperaturze 480°C zawierających 1% mol jonów erbu średnia wielkość kryształów wynosiła również 10 nm. Natomiast układy wygrzewane w tej samej temperaturze zawierające 2% mol domieszki optycznie aktywnej charakteryzowały się obecnością kryształów wielkości 5 nm.

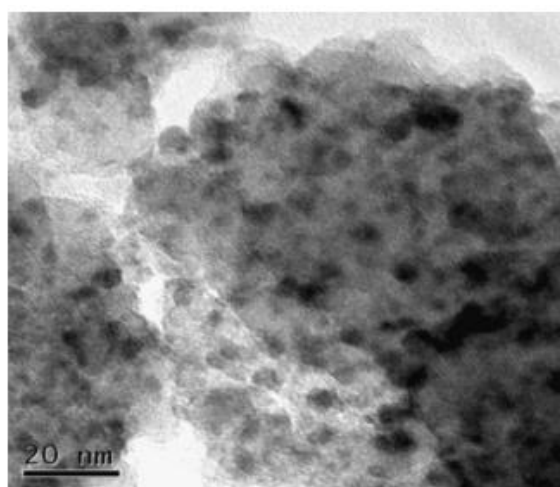




Rys. 52. Zdjęcie TEM dla układu niedomieszkowanego jonami erbu [113].



Rys. 53. Zdjęcie TEM dla układu domieszkowanego jonami erbu o stężeniu 1% mol [113].



Rys. 54. Zdjęcie TEM dla układu domieszkowanego jonami erbu o stężeniu 2% mol [113].

### 3. Cel i zakres pracy

Celem pracy doktorskiej było otrzymanie niskotemperaturową metodą zol-żel materiałów zawierających nanokryształy fluorkowe  $\text{PbF}_2$  oraz domieszki optycznie aktywne ( $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ ).

Zakres prac obejmował w szczególności:

- syntezę wyjściowych kserożeli krzemianowych,
- określenie właściwości strukturalnych i optycznych uzyskanych układów zol-żel przed obróbką cieplną,
- obróbkę cieplną uzyskanych kserożeli w celu otrzymania nanokryształów  $\text{PbF}_2$ ,
- detekcję nanokryształów  $\text{PbF}_2$  przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej oraz wybranych metod mikroskopowych i spektroskopowych,
- zbadanie właściwości optycznych (widm luminescencji i kinetyki ich zaniku) materiałów zol-żelowych zawierających nanokryształy fluorkowe  $\text{PbF}_2$ .

## 4. Wyniki badań i ich dyskusja

### 4.1. Metodyka badań

Badania termiczne mające na celu charakterystykę przemian termicznych oraz temperatur, w których te przemiany zachodzą przeprowadzono przy użyciu analizy termograwimetrycznej (TG) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). W celu zarejestrowania krzywych TG oraz DSC zastosowano termograwimetr SETARAM Labsys. Szybkość ogrzewania próbek wynosiła 10°C/min w zakresie temperaturowym od 25°C do 1295°C. Właściwości strukturalne otrzymanych materiałów zol-żelowych zostały zweryfikowane przy zastosowaniu spektroskopii w podczerwieni FT-IR oraz Ramana. Widma FT-IR otrzymanych próbek zol-żelowych zostały zarejestrowane przy użyciu spektrometru Nicolet iS50 ATR. Widma Ramana zostały zmierzone przy użyciu ramanowskiego mikroskopu konfokalnego DXRxi firmy ThermoFisher Scientific. Podczas każdego pomiaru stosowano wiązkę lasera o długości fali  $\lambda = 780$  nm o mocy 24 mW, przy zastosowaniu obiektywu 50x. W celu identyfikacji fazy krystalicznej rozproszonej w amorficznej matrycy po procesie kontrolowanej obróbki termicznej, przeprowadzono badania rentgenowskiej analizy fazowej (XRD). Badania wykonano przy użyciu dyfraktometru INEL CPS-120, z monochromatyczną wiązką promieniowania  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  o długości fali  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ . Badano również mikrostrukturę próbek zol-żelowych zawierających fazę krystaliczną wykorzystując mikroskop skaningowo-transmisyjny (STEM, Hitachi HD-2300A) sprzężony z przystawką EDX. Właściwości luminescencyjne otrzymanych materiałów zol-żelowych zostały opisane na podstawie zarejestrowanych widm wzbudzenia i emisji trójwartościowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ , oraz na podstawie analizy kinetyki zaniku luminescencji z odpowiednich wzbudzonych stanów energetycznych:  $^5\text{D}_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) oraz  $^5\text{D}_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ). Widma emisyjne oraz krzywe ich zaniku zostały zarejestrowane przy użyciu spektrofluorymetru FLUOROMAX-4 (Horiba Jobin-Yvon). Widma wzbudzenia i luminescencji zmierzono z dokładnością do 0.1 nm. Krzywe zaniku luminescencji jonów domieszek optycznie czynnych w badanych materiałach zostały wyznaczone z dokładnością  $\pm 2 \mu\text{s}$ .

## 4.2. Synteza i właściwości wyjściowych kserożeli krzemianowych

### 4.2.1. Synteza

Materiały zol-żelowe domieszkowane wybranymi jonami lantanowców otrzymano przy zastosowaniu następujących odczynników chemicznych: tetraetoksylan (TEOS, 98%, Aldrich), alkohol etylowy (98% cz.d.a., POCH), N,N-dimetyloformamid (DMF, >98% GC, Fluka Analytical), kwas octowy (99.5 – 99.9% cz.d.a., Sigma Aldrich), kwas trifluorooctowy (TFA, 99%, Acros Organics), octan ołowiu(II) hydrat (99.9%, Aldrich), octan europu(III) hydrat (99.999%, Aldrich). Woda zastosowana podczas syntezy została pobrana z dejonizatora Elix 3 (Millipore, Molsheim, Francja). W celu ciągłego mieszania próbek podczas procesu syntezy zastosowano mieszadła magnetyczne ATM, model: MM4 (Polska). Proces obróbki termicznej otrzymanych wyjściowych kserożeli odbył się w piecu muflowym Czylok, model: FCF 5 5SHP (Polska).

Właściwą syntezę materiałów zol-żelowych pojedynczo domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  oraz  $\text{Tb}^{3+}$  poprzedziły serie eksperymentów mających na celu optymalizację warunków ich otrzymania. Jednymi z najistotniejszych parametrów odpowiedzialnych za kontrolowanie przebiegu procesu zol-żel są: czas trwania hydrolizy prekursora, temperatura oraz czas suszenia zoli, a także temperatura oraz czas obróbki termicznej kserożeli podczas otrzymywania transparentnych materiałów typu szkło-ceramika. Czas trwania hydrolizy powinien być wystarczająco długi, to znaczy taki, aby w warunkach prowadzenia syntezy utworzona została trójwymiarowa sieć przestrzennej krzemionki. Kolejnym czynnikiem istotnie wpływającym na końcową strukturę materiałów jest odpowiedni czas suszenia zoli oraz dobór temperatury wskazanego procesu. Optymalizacja tych parametrów pozwala na skuteczne wyeliminowanie negatywnych skutków procesu synerezy w trakcie formowania żeli. Zarówno czas jak i temperatura obróbki termicznej otrzymanych kserożeli umożliwia skuteczne kontrolowanie przebiegu procesu krystalizacji, aby otrzymać pożądany produkt w skali nanometrycznej. Przedstawiona w pracy doktorskiej procedura otrzymywania optycznych materiałów zol-żelowych pojedynczo domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  opiera się na wstępnym otrzymaniu odpowiednich zoli krzemionkowych, których suszenie pozwoliło na otrzymanie kserożeli. Dalszy proces obróbki cieplnej kserożeli umożliwił otrzymanie materiałów zawierających fazę

nanokrystaliczną  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Procedura otrzymywania nanokryształów  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> rozproszonych w matrycy zol-żelowej została objęta ochroną patentową [114].

Syntezę rozpoczęto od wprowadzenia do kolb okrągłodennych (o objętości 25 cm<sup>3</sup>) prekursora w postaci tetraetoksylanu oraz alkoholu etylowego pełniącego rolę rozpuszczalnika. W dalszej kolejności wprowadzono do kolb N,N-dimetyloformamid w charakterze chemicznego czynnika osuszającego, wodę dejonizowaną w celu przeprowadzenia hydrolizy oraz kwas octowy jako katalizator przebiegających reakcji chemicznych. Tak przygotowane roztwory mieszano w zamkniętych kolbach przez okres 30 minut w celu przeprowadzenia procesu hydrolizy. Następnie, po upływie wskazanego czasu, do mieszanin wprowadzono odpowiednie roztwory octanu ołowiu(II) oraz octanu europu(III) lub octanu terbu(III) rozpuszczone w kwasie trifluorooctowym i wodzie. Otrzymane w ten sposób roztwory mieszano przez kolejny okres 60 min. W rezultacie otrzymano zole krzemionkowe, które poddano suszeniu w temperaturze 35°C przez 7 tygodni. Po upływie wskazanego czasu otrzymano kserożele pojedynczo domieszkowane wybranymi jonami lantanowców (Eu<sup>3+</sup> lub Tb<sup>3+</sup>). Przeprowadzono szereg badań eksperymentalnych opisanych w pracach [115-118], w których zmieniano stężenia poszczególnych składników oraz ich wzajemne relacje. W Tabeli 14 przedstawiono jedynie główne składy chemiczne otrzymanych zoli krzemionkowych zawierających jony europu(III) oraz terbu(III) (stosunek molowy).

Tabela 14. Główne składy chemiczne zoli krzemionkowych pojedynczo i podwójnie aktywowanych jonami Eu<sup>3+</sup> i Tb<sup>3+</sup>.

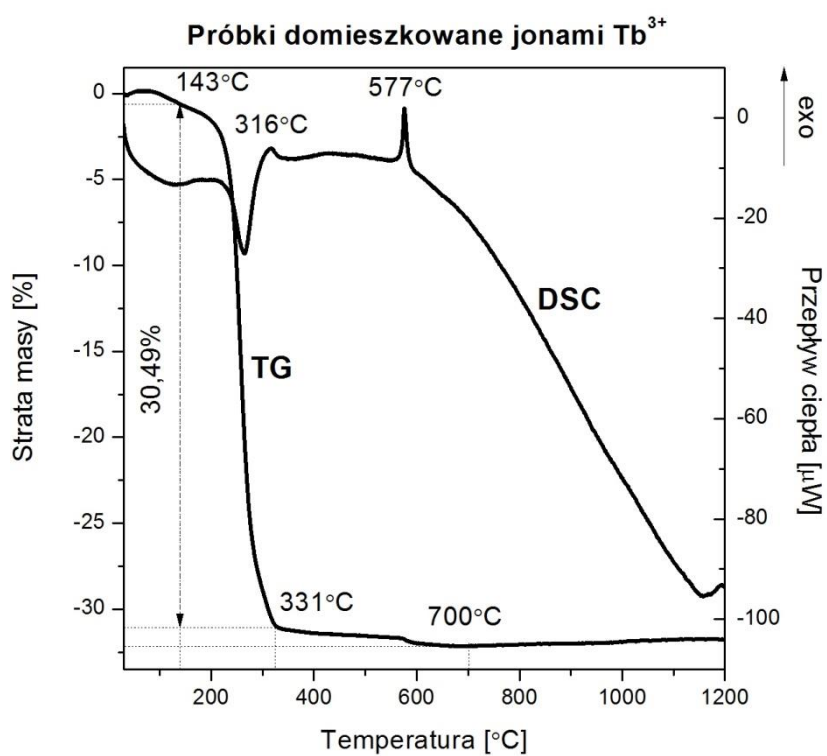
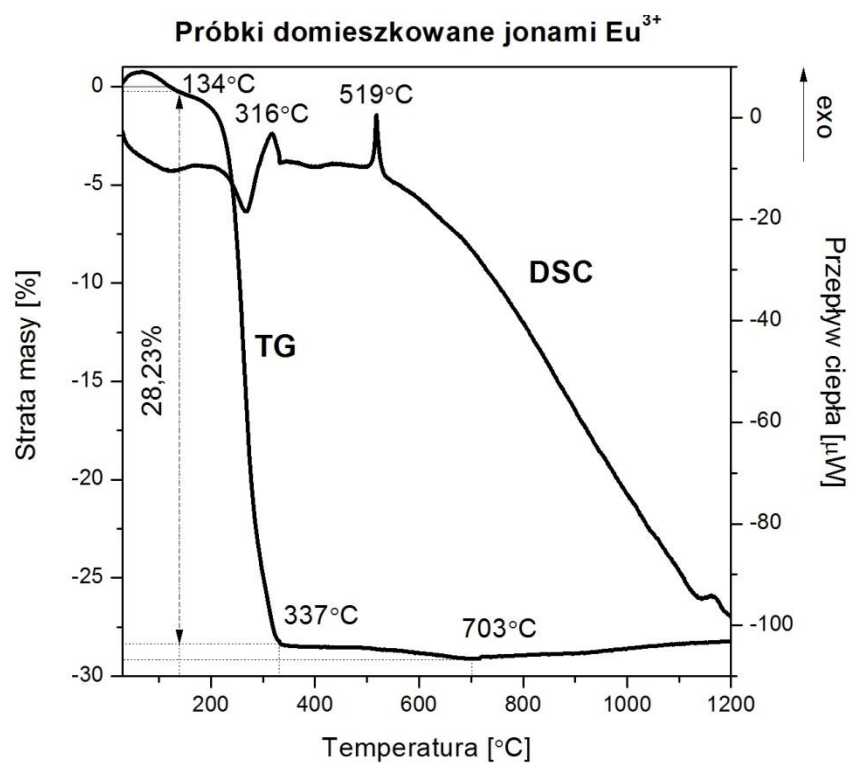
Układ	Skład chemiczny próbek zolu (stos. mol.)
SG-Eu	1TEOS-2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-2DMF-4H <sub>2</sub> O-0.5CH <sub>3</sub> COOH (90% mas.)
	5CF <sub>3</sub> COOH-1Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> -0.05Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (10% mas.)
SG-Tb	1TEOS-2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-2DMF-4H <sub>2</sub> O-0.5CH <sub>3</sub> COOH (90% mas.)
	5CF <sub>3</sub> COOH-1Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> -0.05Tb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (10% mas.)
SG-Tb/Eu	1TEOS-2C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-2DMF-4H <sub>2</sub> O-0.5CH <sub>3</sub> COOH (90% mas.)
	5CF <sub>3</sub> COOH-1Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> - 0.05Tb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> -0.05Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (10% mas.)

#### **4.2.2. Właściwości termiczne z wykorzystaniem metody TG/DSC**

Analiza termiczna to zespół różnorodnych technik i metod badawczych, które rejestrują zmiany właściwości fizycznych badanych substancji zachodzące pod wpływem zmiany temperatury. Jedną z technik bardzo często wykorzystywaną w tych badaniach jest termogravimetria. W metodzie tej mierzy się zależność pomiędzy zmianą masy próbki podczas jej ogrzewania lub chłodzenia. Strata masy może być spowodowana utlenianiem próbki z jednoczesnym wydzieleniem produktów gazowych, degradacją termiczną próbki, jak również z eliminacją zaadsorbowanych gazów. W wyjątkowych przypadkach, kiedy próbka będzie reagowała z gazem stosowanym w procesie, możemy obserwować wzrost jej masy. Opisywana metoda może być zastosowana do oznaczania wilgoci, analizy składu stechiometrycznego i identyfikacji produktów rozkładu, porównywania trwałości termicznej, oznaczania produktów gazowych czy do charakterystyki różnych materiałów.

Kolejną metodą, która może być zastosowana do badania efektów cieplnych podczas ogrzewania badanej substancji jest różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC). Polega ona na bezpośrednim pomiarze ciepła powstającego w wyniku reakcji chemicznych oraz różnych procesów fizycznych zachodzących podczas ogrzewania próbki. Metoda ta dostarcza wielu ważnych informacji o termodynamicznym przebiegu procesu. Wyznaczenie ciepła przemiany umożliwia również ustalenie wartości innych wielkości termodynamicznych, takich jak np. entalpia. Metoda DSC polega na pomiarze różnic temperatur badanej próbki i próbki odniesienia w takich samych warunkach. Jako próbkę odniesienia stosuje się pusty tygiel. Jeśli w trakcie analizy badanego materiału nie zachodzą żadne przemiany, to temperatura tej substancji i próbki odniesienia zmienia się tak samo. Temperatura badanej substancji będzie wyższa od temperatury próbki odniesienia, jeżeli w badanym materiale zachodzi przemiana egzotermiczna. Natomiast, gdy temperatura próbki badanej będzie niższa od temperatury próbki odniesienia to oznacza, że mamy do czynienia z przemianą endotermiczną. Ilość ciepła dostarczona w celu wyrównania temperatur próbki odniesienia i badanego materiału zarejestrowana jest, jako efekt cieplny przebiegającego procesu, w postaci piku (powierzchnia pola pod pikiem równa jest entalpii tej przemiany).

Omówione metody TG/DSC zastosowano podczas analizy termicznej badanych kserożeli domieszkowanych pojedynczo jonami  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ . Rys. 55 przedstawia krzywe termogravimetryczne TG i DSC dla otrzymanych kserożeli.



Rys. 55. Krzywe TG/DSC dla kserożeli zawierających jony lantanowców ( $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ ).

Na podstawie przeprowadzonych badań, dla obu składów próbek, zarejestrowano trójstopniowy profil rozkładu termicznego w następujących zakresach temperatur:

- (1)  $\sim 30^{\circ}\text{C} - 140^{\circ}\text{C}$ ,
- (2)  $\sim 140^{\circ}\text{C} - 335^{\circ}\text{C}$ ,
- (3)  $\sim 335^{\circ}\text{C} - 700^{\circ}\text{C}$ .

Każdy z tych etapów może być przypisany usuwaniu lotnych składników przemian termicznych, jak również produktów ubocznych powstających podczas procesu zol-żel. Pierwszy i trzeci etap można określić jako łagodna degradacja, jednakże w drugim etapie zaobserwowano poważną utratę masy. Utratę masy badanych substancji w pierwszym zakresie temperatur określono jako 0,22% i 0,64% odpowiednio dla próbek domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ . Ta względnie mała utrata masy kserożeli może być interpretowana jako proces endotermiczny desorpcji cząsteczek wody oraz alkoholu etylowego, które pozostają w próbce po procesie suszenia w łagodnych warunkach metody zol-żel. Drugi etap degradacji termicznej może być określony na 28,23% - dla próbek domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  oraz 30,49% - dla próbek domieszkowanych jonami  $\text{Tb}^{3+}$  utraty całkowitej masy kserożeli. Ten etap może być przypisany rozkładowi składników organicznych pozostających w otrzymanych zol-żelowych próbkach krzemionkowych, np. N, N-dimetyloformamid lub kwas octowy. W tym zakresie temperatur będą usunięte również niezmodyfikowane cząsteczki prekursora krzemionkowego (TEOS). Na tym etapie, w wyniku przeprowadzonego procesu obróbki cieplnej, suszone kserożele mogą być przekształcone w matryce szkliste. Kolejną ważną reakcją, która zachodzi w tym zakresie temperatur (od  $\sim 140^{\circ}\text{C}$  do  $\sim 335^{\circ}\text{C}$ ) jest rozkład termiczny trifluorooctanów ( $\text{M}(\text{CF}_3\text{COO})_x$ ). Jest to bardzo ważny proces, bo to on właśnie odpowiada za tworzenie się fluorkowej fazy krystalicznej. Utrata masy badanych materiałów w temperaturze około  $316^{\circ}\text{C}$  jest uważana za charakterystyczną dla tlenkowo-fluorkowych kserożeli opartych na kwasie trifluorooctowym (TFA). Trifluorooctany,  $\text{M}(\text{CF}_3\text{COO})_x$  w temperaturze około  $300^{\circ}\text{C}$  rozkładają się z wytworzeniem właściwej fazy krystalicznej  $\text{MF}_x$ , oraz produktów ubocznych  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{CO}$ . Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że w temperaturze  $\sim 316^{\circ}\text{C}$  następuje rozkład termiczny  $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  oraz  $\text{RE}(\text{CF}_3\text{COO})_3$  ( $\text{RE} = \text{Eu}$  lub  $\text{Tb}$ ) do  $\beta\text{-PbF}_2\text{:Eu}^{3+}$  oraz  $\beta\text{-PbF}_2\text{:Tb}^{3+}$ . Uzyskane dane znajdują potwierdzenie w dostępnej literaturze, w której można odnaleźć, że fazę krystaliczną  $\beta\text{-PbF}_2$  można otrzymać



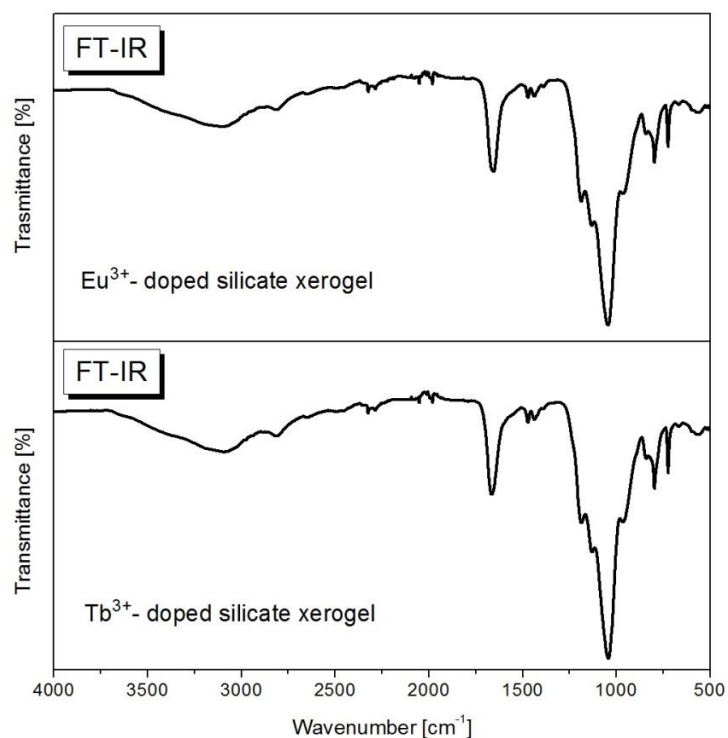
nawet w temperaturze  $\sim 300^{\circ}\text{C}$ . Otrzymanie w tych materiałach podczas obróbki cieplnej nanokrystalicznej fazy  $\beta\text{-PbF}_2\text{:Eu}^{3+}$  i  $\beta\text{-PbF}_2\text{:Tb}^{3+}$  w temperaturze  $350^{\circ}\text{C}$  potwierdzono badaniami XRD, które zostały opisane w kolejnym rozdziale. Ponadto, przy temperaturze  $\sim 519^{\circ}\text{C}$  (dla próbek z jonami  $\text{Eu}^{3+}$ ) oraz  $\sim 577^{\circ}\text{C}$  (dla próbek z jonami  $\text{Tb}^{3+}$ ) zarejestrowanego na krzywej TG egzotermiczny pik, który może być związany z częściowym utlenieniem fazy krystalicznej  $\text{PbF}_2$  do  $\text{Pb}_2\text{OF}_2$ .

W trzecim zakresie temperatur na krzywych TG, zarejestrowano utratę masy ok. 1% dla przygotowanych próbek zol-żelowych (dla próbek domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  utratę masy określono na 0,85%, a dla próbek domieszkowanych jonami  $\text{Tb}^{3+}$  utratę masy określono na 0,99%). Powyżej temperatury  $T = 700^{\circ}\text{C}$  nie zaobserwowano utraty masy badanych próbek.

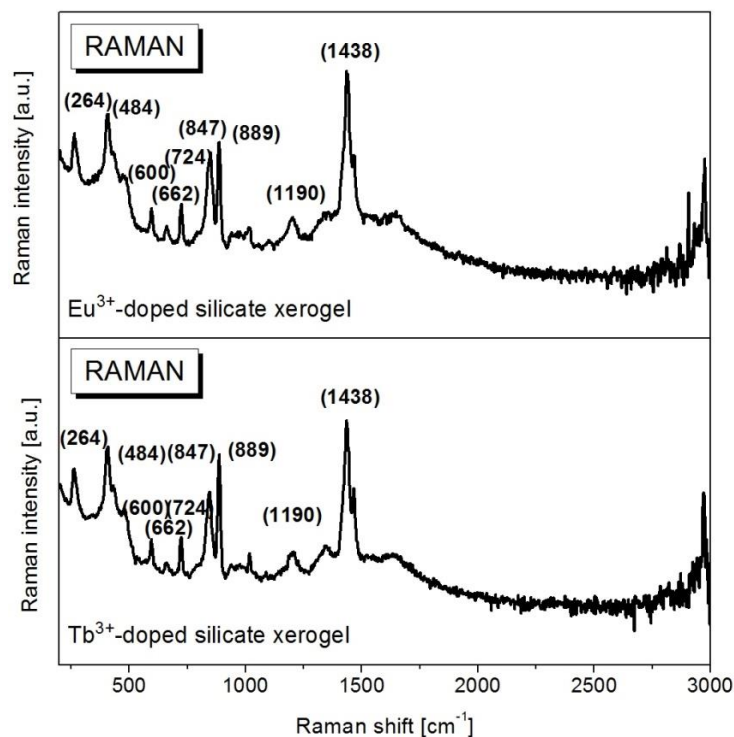
#### **4.2.3. Właściwości strukturalne z wykorzystaniem metod FT-IR i Ramana**

Rysunek 56 przedstawia widma w podczerwieni (FT-IR) zmierzone dla wyjściowych kserożeli krzemianowych zawierających jony lantanowców przed procesem obróbki cieplnej. Szerokie pasmo widoczne w zakresie częstotliwości  $3693\text{ cm}^{-1} - 2887\text{ cm}^{-1}$  jest związane z drganiami grup OH, które wciąż są obecne w matrycy zol-żelowej [119]. Pasmo położone przy około  $\sim 2815\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom  $\text{H}_3\text{C-N}$  z molekułami N,N-dimetyloformamidu (DMF) obecnymi podczas procesu syntezy [120]. Pasmo przy  $1665\text{ cm}^{-1}$  przypisane jest cząsteczkom wody obecnych w matrycy krzemianowej przed jej wygrzewaniem [121]. Jakkolwiek, pasmo to może być przypisane drganiom  $\text{C=O}$ , które są obecne w solach  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  i  $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , jak również obecne w kwasie trójfluorooctowym  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (TFA) oraz w kwasie octowym  $\text{CH}_3\text{COOH}$  użytym jako katalizator [122]. Pasmo przy około  $\sim 1475\text{ cm}^{-1}$  przypisuje się drganiom grupy  $\text{CH}_2$  [123]. Zarejestrowane widma w podczerwieni zawierają najbardziej intensywne pasmo przy około  $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$  odpowiadające drganiom asymetrycznym czworościanów krzemianowych  $\text{SiO}_4$  [124]. Na jego zboczu można zauważyć dwa słabo intensywne pasma: pasmo położone przy  $\sim 1190\text{ cm}^{-1}$ , które odpowiada drganiom grup C-F lub C-O w układzie  $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$  oraz pasmo przy  $\sim 1130\text{ cm}^{-1}$  związane z drganiami C-F w cząsteczce kwasu trójfluorooctowego [125-126]. Oprócz drgań w czworościanach krzemianowych  $\text{SiO}_4$  obserwuje się także inne drgania w następujących zakresach częstotliwości:  $850\text{ cm}^{-1}$  (drganie rozciągające Si-O-Si w strukturze pierścienia [127]),  $790\text{ cm}^{-1}$  (drganie

rozciągające Si-O-Si [128]) i  $720\text{ cm}^{-1}$  (drganie Si-O [129]). Przypisanie pasm w zakresie podczerwieni zawarto w Tabeli 15.



Rys. 56. Widma FT-IR dla kserożeli zawierających jony lantanowców (Eu<sup>3+</sup> i Tb<sup>3+</sup>).



Rys. 57. Widma Ramana dla kserożeli zawierających jony lantanowców (Eu<sup>3+</sup> i Tb<sup>3+</sup>).

Tabela 15. Przypisanie pasm w zakresie podczerwieni.

<b>Zakres częstotliwości <math>\nu</math> [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Przypisanie pasm</b>
3693 – 2887	drgania grup hydroksylowych
2815	drgania H <sub>3</sub> C-N z molekułami N,N-dimetyloformamidu
1665	drgania związane z cząsteczkami wody, drgania grupy C=O
1475	drgania grupy CH <sub>2</sub>
1190	drgania grup C-F lub C-O w układzie Si-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1130	drgania grupy C-F w cząsteczce kwasu trójfluorooctowego
1050	drgania asymetryczne czworościanów krzemianowych SiO <sub>4</sub>
850	drgania rozciągające Si-O-Si w strukturze pierścienia
790	drgania rozciągające Si-O-Si
720	drgania Si-O

Tabela 16. Przypisanie pasm Ramana.

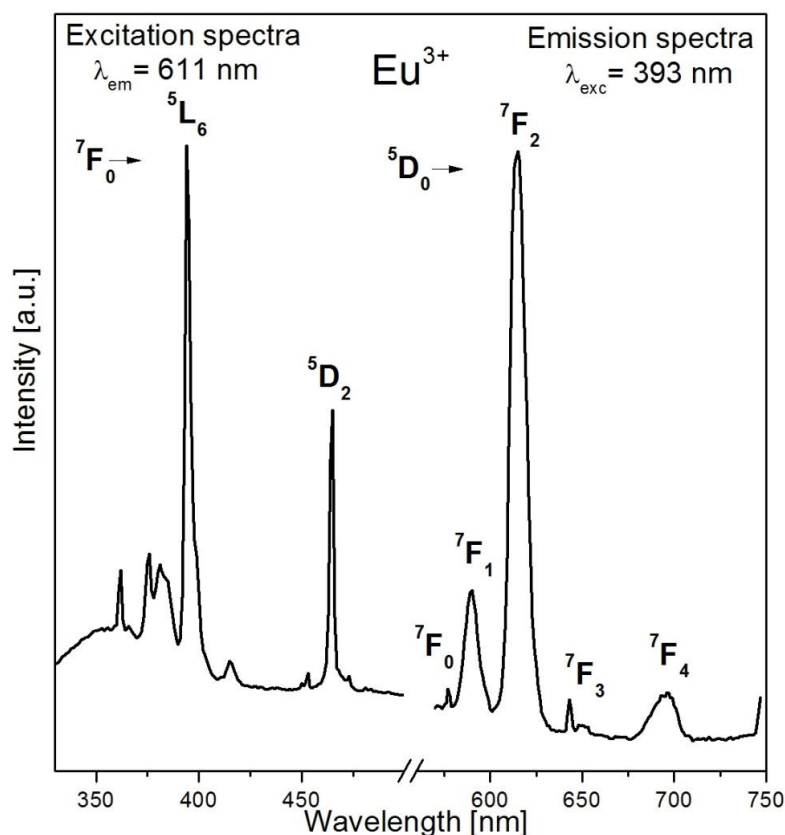
<b>Zakres częstotliwości <math>\nu</math> [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Przypisanie pasm</b>
2800 – 2950	drgania rozciągające C-H w grupach -CH <sub>3</sub>
2750 – 3000	drgania grup hydroksylowych
1438	drgania zginające -CH <sub>2</sub> w alkoholu etylowym, drgania molekuł nieprzereagowanego prekursora TEOS
889	niesymetryczne drgania rozciągające Si-O
847	symetryczne drgania rozciągające Si-O
724	drgania Si-OH w układach Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(OH) <sub>3</sub>
662	drgania Si-OH w układach Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> OH
600	drgania pierścieni trójcłonowych
484	drgania pierścieni czterocłonowych
264	drgania związane z deformacjami czworościanów SiO <sub>4</sub>

Rysunek 57 przedstawia widma Ramana zmierzone dla wyjściowych kserożeli krzemianowych zawierających jony lantanowców przed procesem obróbki cieplnej. Obserwowane pasma znajdują się w zakresie częstotliwości od  $250\text{ cm}^{-1}$  do  $3000\text{ cm}^{-1}$ . W szczególności zaobserwowano pasma przy  $264\text{ cm}^{-1}$ ,  $484\text{ cm}^{-1}$ ,  $600\text{ cm}^{-1}$ ,  $662\text{ cm}^{-1}$ ,  $724\text{ cm}^{-1}$ ,  $847\text{ cm}^{-1}$  oraz  $889\text{ cm}^{-1}$ , związane ściśle ze strukturą matrycy krzemianowej. Pasma przy  $264\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom związanym z deformacjami czworościanów krzemianowych  $\text{SiO}_4$ . Pasma przy  $484\text{ cm}^{-1}$  i  $600\text{ cm}^{-1}$  związane są z drganiami pierścieni cztero- i trójcylonowych obecnych w matrycy krzemianowej [130]. Pasma przy  $\sim 662\text{ cm}^{-1}$  oraz  $\sim 724\text{ cm}^{-1}$  zidentyfikowano jako drgania Si-OH w układach  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$  i  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_3$  [131]. Symetryczne i niesymetryczne drgania rozciągające Si-O występują przy  $847\text{ cm}^{-1}$  i  $889\text{ cm}^{-1}$  [132]. Widoczne są również pasma pochodzące od związków organicznych biorących udział w procesie syntezy. Pasma przy około  $\sim 1438\text{ cm}^{-1}$  może być związane z drganiami zginającymi  $-\text{CH}_2$  w alkoholu etylowym oraz drganiami molekuł nieprzereagowanego prekursora TEOS [133]. Pasma zarejestrowane w zakresie częstotliwości pomiędzy  $2750\text{ cm}^{-1}$  i  $3000\text{ cm}^{-1}$  odpowiadają drganiom grup hydroksylowych [134], które skutecznie wygaszają emisję związaną z przejściami wewnątrz-konfiguracyjnymi  $4f^n-4f^n$  lantanowców. Pasma w zakresie  $2800-2950\text{ cm}^{-1}$  zidentyfikowano jako drgania rozciągające C-H w grupach  $-\text{CH}_3$  obecnych w następujących związkach organicznych użytych podczas syntezy zol-żel: alkohol etylowy, N,N-dimetylformamid, kwas octowy, nieprzereagowane molekuly prekursora TEOS [135]. Przypisanie pasm podano w Tabeli 16.

#### 4.2.4. Właściwości optyczne

Jako domieszki optycznie aktywne zaproponowano jony lantanowców. Badania ograniczono do trójwartościowych jonów europu i terbu, które emitują światło o barwie podstawowej, odpowiednio czerwonej ( $\text{Eu}^{3+}$ ) i zielonej ( $\text{Tb}^{3+}$ ). Czerwona i zielona emisja jest związana z głównymi przejściami  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) oraz  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) jonów lantanowców. Rysunek 58 przedstawia widma wzbudzenia i emisji kserożeli zawierających jony  $\text{Eu}^{3+}$ . Widmo wzbudzenia zostało zmierzone w zakresie od  $350\text{ nm}$  do  $500\text{ nm}$ , monitorowane długością fali emisji przy  $611\text{ nm}$  (przejście  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ). Zaobserwowano szereg pasm, które odpowiadają przejściom z poziomu podstawowego  $^7\text{F}_0$  do poziomów wyżej leżących  $^5\text{L}_6$  i  $^5\text{D}_2$ . Najbardziej intensywne pasmo przy

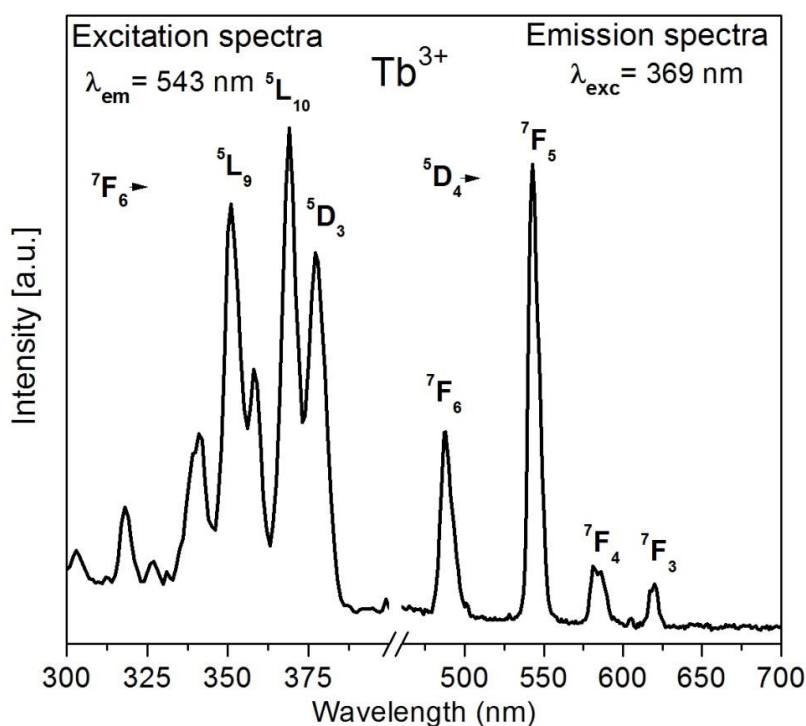
długości fali 393 nm odpowiada przejściu  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ). Z tego względu widmo luminescencyjne zostało zarejestrowane podczas wzbudzenia linią 393 nm.



Rys. 58. Widma wzbudzenia i emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w wyjściowych kserożelach.

Na widmie emisyjnym można zaobserwować pięć charakterystycznych pasm, które odpowiadają następującym przejściom jonów  $\text{Eu}^{3+}$  przy długościach fali:  $\lambda_{em} = 577 \text{ nm}$  ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ),  $\lambda_{em} = 590 \text{ nm}$  ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ),  $\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$  ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ),  $\lambda_{em} = 643 \text{ nm}$  ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ ) oraz  $\lambda_{em} = 697 \text{ nm}$  ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ ). Kserożele wykazują emisję światła pomarańczowo-czerwonego związaną z przejściami  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (emisja pomarańczowa) oraz  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (emisja czerwona). Czerwona emisja jest dominującym przejściem trójwartościowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . W przypadku materiałów aktywowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  możliwa jest również emisja z wyżej leżących stanów energetycznych  ${}^5D_1$ ,  ${}^5D_2$  i  ${}^5D_3$ . W przypadku badanych kserożeli luminescencja z wyżej leżących stanów wzbudzonych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  jest skutecznie wygaszana i proces ten jest głównie związany z obecnością w układzie grup hydroksylowych [119], co zostało potwierdzone wcześniej opisanymi badaniami z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni i Ramana. Przypisanie pasm emisyjnych trójwartościowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  podano również w Tabeli 17.

Rysunek 59 przedstawia widma wzbudzenia i emisji kserożeli domieszko-  
wanych jonami  $Tb^{3+}$ . Widmo wzbudzenia zostało zmierzone w zakresie od 285 nm do  
500 nm, monitorowane długością fali emisji przy 543 nm (przejście  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ). Na  
widmie obserwuje się pasma odpowiadające przejściom z poziomu podstawowego  $^7F_6$   
do wyżej leżących poziomów  $^5L_9$  ( $\lambda_{exc} = 351$  nm),  $^5L_{10}$  ( $\lambda_{exc} = 369$  nm) oraz  $^5D_3$   
( $\lambda_{exc} = 378$  nm). Najbardziej intensywne pasmo przy 369 nm odpowiada przejściu  $^7F_6$   
 $\rightarrow ^5L_{10}$  ( $Tb^{3+}$ ). Widmo emisji zostało zarejestrowane podczas wzbudzenia linią 369 nm.  
Wzbudzając poziom  $^5L_{10}$  obsadzeniu ulegają również wyżej leżące poziomy  $^5G_6$ ,  $^5D_3$   
i  $^5D_4$ , ale ze względu na małe przerwy energetyczne między tymi poziomami energia  
wzbudzenia jest bardzo szybko przekazywana w sposób niepromienisty do poziomu  $^5D_4$   
( $Tb^{3+}$ ). Podobnie jak w przypadku próbek kserożeli zawierających trójwartościowe jony  
 $Eu^{3+}$ , obecność grup hydroksylowych istotnie wpływa na wygaszanie emisji z wyżej  
leżących stanów  $Tb^{3+}$ , w szczególności ze stanu  $^5D_3$  [57]. Na widmie emisyjnym  
obserwuje się cztery charakterystyczne pasma, które odpowiadają następującym  
przejściom  $Tb^{3+}$  przy długości fali:  $\lambda_{em} = 488$  nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ),  $\lambda_{em} = 543$  nm  
( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ),  $\lambda_{em} = 585$  nm, ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ) oraz  $\lambda_{em} = 620$  nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ). Najbardziej  
intensywne pasmo emisyjne odpowiada przejściu w zakresie zielonym  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$   
( $Tb^{3+}$ ). Przypisanie pasm emisyjnych trójwartościowych jonów  $Tb^{3+}$  przedstawiono  
również w Tabeli 17.

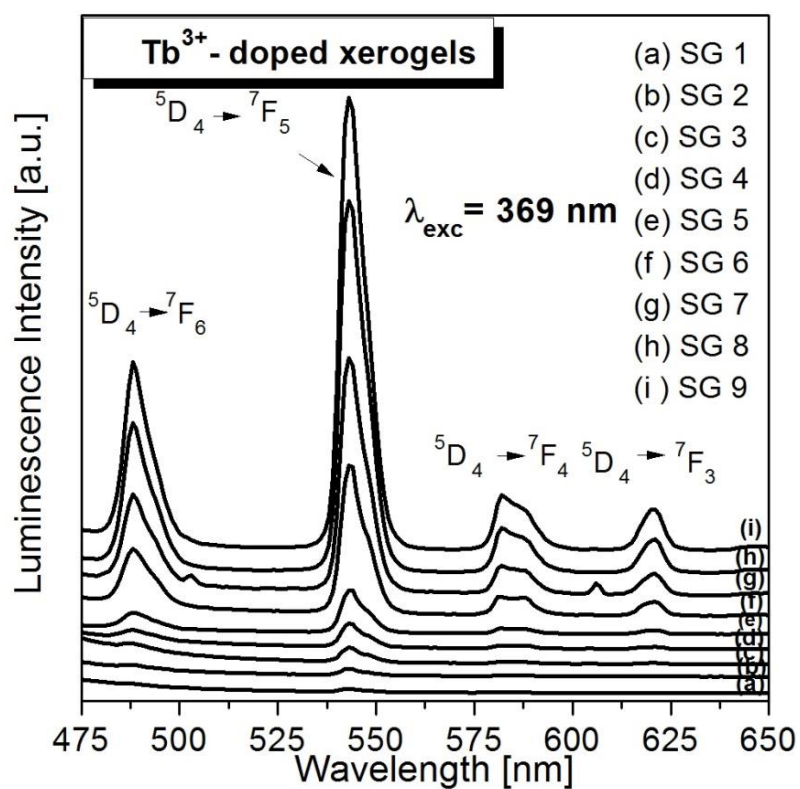
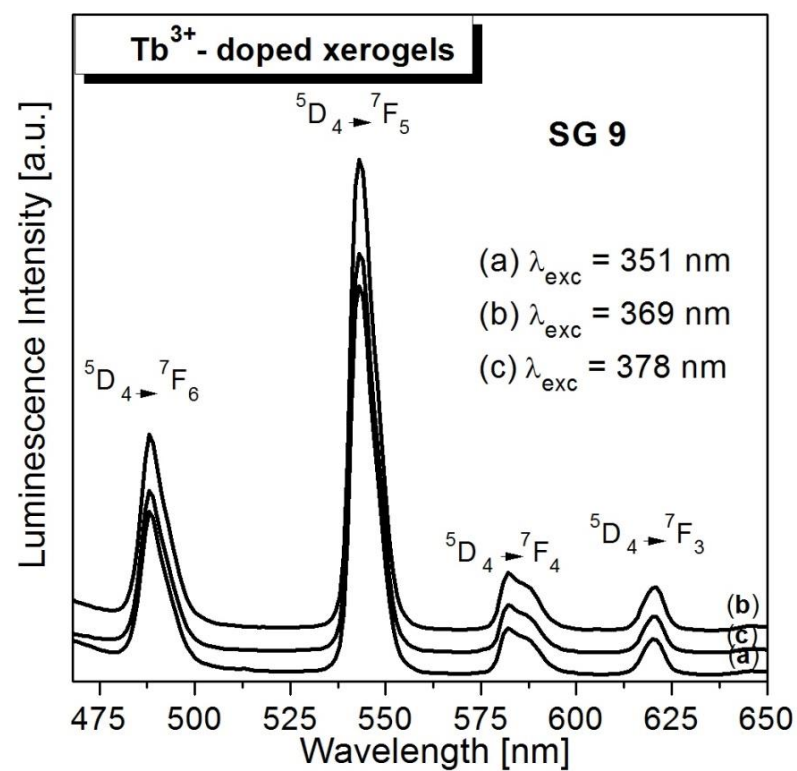


Rys. 59. Widma wzbudzenia i emisji jonów  $Tb^{3+}$  w wyjściowych kserożelach.

Tabela 17. Przypisanie pasm emisyjnych trójwartościowych jonów lantanowców.

$\text{Ln}^{3+}$	Długość fali $\lambda$ [nm]	Przypisanie pasm emisyjnych
$\text{Eu}^{3+}$	577	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$
	590	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
	611	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
	643	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$
	697	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$
$\text{Tb}^{3+}$	488	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$
	543	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$
	585	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$
	620	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$

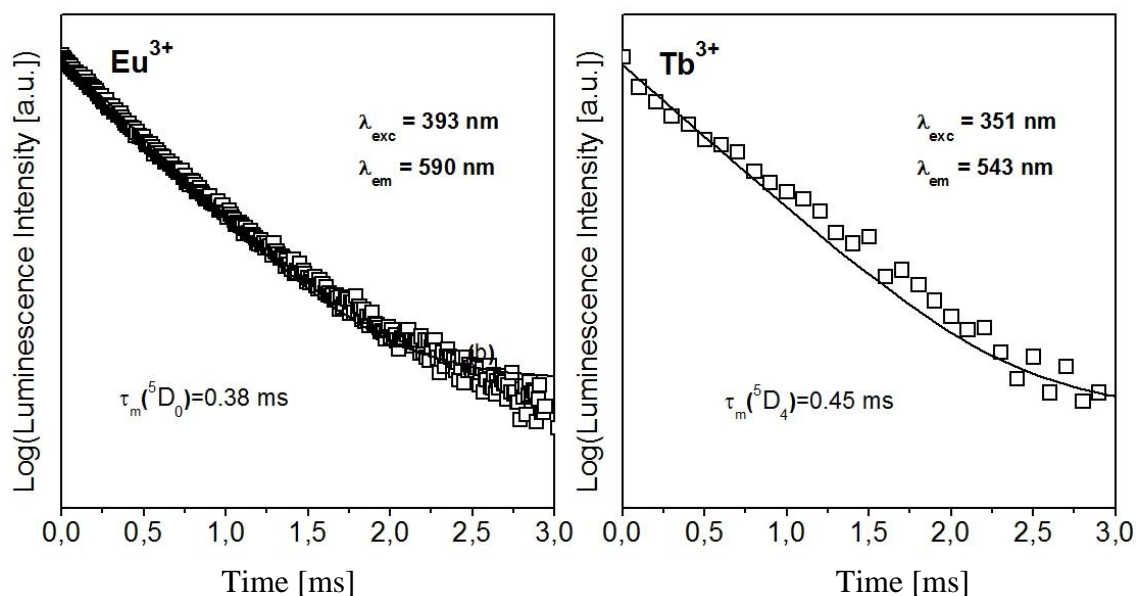
Warto w tym miejscu również wspomnieć, że właściwości luminescencyjne jonów lantanowców w badanych kserożelach zależą również od wielu innych czynników nie omawianych szczegółowo w prezentowanej rozprawie doktorskiej, między innymi od długości fali wzbudzenia próbek i stężenia aktywatora. Należy o tym pamiętać przy optymalizacji materiału emitującego światło w zadanym zakresie spektralnym. Przykładem mogą być przedstawione poniżej badania wykonane dla trójwartościowych jonów  $\text{Tb}^{3+}$  w wyjściowych kserożelach. Badania przeprowadzono w funkcji długości fali wzbudzenia i stężenia aktywatora ( $\text{Tb}^{3+}$ ). Widma emisji jonów  $\text{Tb}^{3+}$  w kserożelach zmierzono przy różnych długościach fali wzbudzenia:  $\lambda_{\text{exc}} = 351$  nm,  $\lambda_{\text{exc}} = 369$  nm oraz  $\lambda_{\text{exc}} = 378$  nm. Niezależnie od długości fali wzbudzenia, widma emisyjne zachowują swój charakter, a najintensywniejszym pasmem pozostaje zielona linia pochodząca od przejścia  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ). Pasma emisyjne przy 543 nm jest najbardziej intensywne podczas wzbudzenia długością fali 369 nm. Dalsze badania spektroskopowe wykazały, że intensywność pasm emisyjnych dla próbek wyjściowych kserożeli wzbudzonych długością fali 369 nm bardzo silnie zależy od stężenia jonów  $\text{Tb}^{3+}$  (Rys. 60). Szczegóły przedstawiono w pracy [118, 135].



Rys. 60. Widma emisyjne jonów Tb<sup>3+</sup> w wyjściowych kserożelach w funkcji długości fali wzbudzenia (powyżej) oraz stężenia aktywatora (poniżej).



Przeprowadzono badania kinetyki zaniku luminescencji ze stanów  $^5D_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) oraz  $^5D_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) jonów lantanowców w wyjściowych kserożelach. Rysunek 61 przedstawia krzywe zaniku luminescencji z obydwu stanów wzbudzonych trójwartościowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ .



Rys. 61. Krzywe zaniku luminescencji ze stanów wzbudzonych  $^5D_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) i  $^5D_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) w wyjściowych kserożelach.

Krzywe zaniku luminescencji zmierzono podczas wzbudzenia  $\lambda_{\text{exc}} = 393$  nm (przejście  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$ ) i  $\lambda_{\text{exc}} = 369$  nm (przejście  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  jonów  $\text{Tb}^{3+}$ ) oraz monitorowaniu długością fali emisji przy  $\lambda_{\text{em}} = 611$  nm ( $\text{Eu}^{3+}$ ) i  $\lambda_{\text{em}} = 543$  nm ( $\text{Tb}^{3+}$ ). W obydwu przypadkach, charakter krzywych zaniku luminescencji był eksponencjalny. Na podstawie krzywych zaniku luminescencji określono czas życia stanu wzbudzonego  $^5D_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) i  $^5D_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ). Zmierzone czasy życia stanu  $^5D_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) i  $^5D_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) wynosiły odpowiednio  $\tau_m(^5D_0) = 0,38$  ms and  $\tau_m(^5D_4) = 0.45$  ms. Stosunkowo krótkie czasy życia stanów wzbudzonych jonów lantanowców wynikają bezpośrednio z obecności grup hydroksylowych w kserożelach, które skutecznie wygaszają luminescencję.

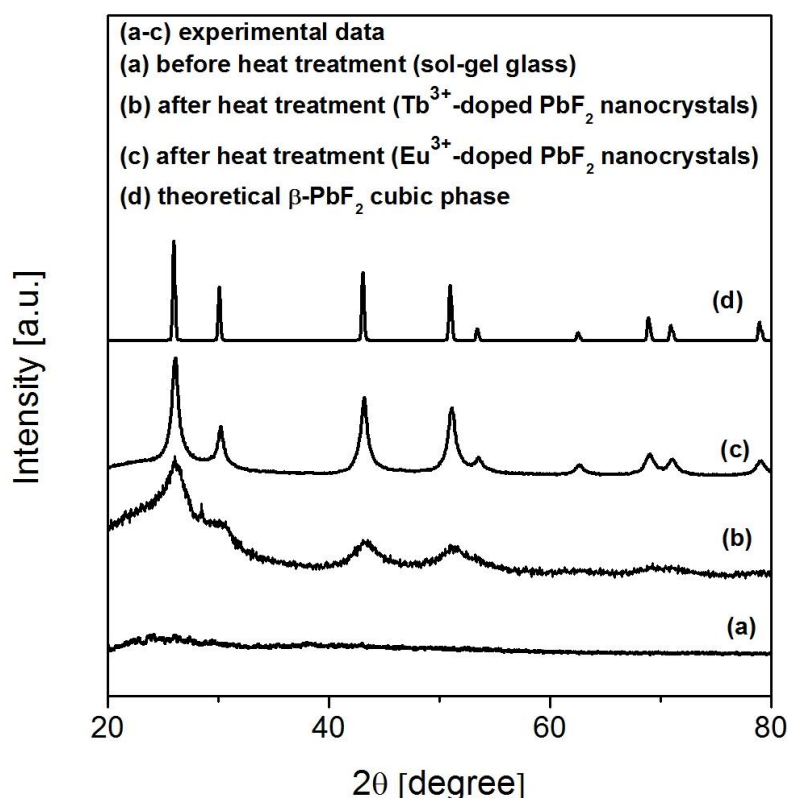
### **4.3. Synteza i właściwości materiałów zol-żelowych zawierających nanokryształy $\text{PbF}_2$**

#### ***4.3.1. Synteza nanokryształów $\text{PbF}_2$ na drodze obróbki cieplnej wyjściowych kserożeli***

W celu dalszej modyfikacji i otrzymania transparentnych materiałów z rozproszoną fazą fluorkową  $\beta\text{-PbF}_2$  w skali nanometrycznej, uzyskane próbki kserożelowe poddano procesowi obróbki cieplnej. Na podstawie przeprowadzonych badań termicznych opisanych w rozdziale 4.2.2. ustalono temperaturę wygrzewania próbek ( $350^\circ\text{C}$ ) dla procesu kontrolowanej krystalizacji prowadzącej do otrzymania nanokrystalicznej fazy fluorkowej  $\beta\text{-PbF}_2\text{:Eu}^{3+}$  oraz  $\beta\text{-PbF}_2\text{:Tb}^{3+}$ . Tygle porcelanowe z próbkami kserożeli umieszczono w piecu muflowym. Przyrost temperatury wynosił  $10^\circ\text{C}$  na minutę, aż do uzyskania końcowej temperatury  $350^\circ\text{C}$ . W tej temperaturze próbki były wygrzewane przez 10 godzin. Po upływie wskazanego czasu otrzymane nanokrystaliczne materiały szklano-ceramiczne wystudowano do temperatury pokojowej wewnątrz pieca.

#### ***4.3.2. Właściwości strukturalne z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej (XRD)***

W celu zbadania struktury otrzymanych materiałów po obróbce cieplnej zastosowano rentgenowską analizę fazową. Rysunek 62 przedstawia dyfraktogramy rentgenowskie zarejestrowane dla kserożeli przed (a) i po (b) obróbce cieplnej. Dyfraktogramy rentgenowskie zmierzone dla próbek poddanych obróbce cieplnej zawierają charakterystyczne wąskie linie dyfrakcyjne, które świadczą o obecności fazy krystalicznej. Wąskie linie dyfrakcyjne pochodzą od fazy krystalicznej fluorku ołowiu. Szczegółowa analiza fazowa wykazała obecność kryształów fluorkowych  $\beta\text{-PbF}_2$  o budowie regularnej. Na podstawie dostępnej literatury wiadomo, że często obserwuje się przesunięcie linii dyfrakcyjnych w stronę większych kątów [136]. Zjawisko to jest związane z częściową obecnością domieszek optycznie aktywnych w fluorkowej fazie krystalicznej  $\beta\text{-PbF}_2$  i wymianą dwuwartościowych jonów  $\text{Pb}^{2+}$  przez trójwartościowe jony lantanowców, co prowadzi często do defektów struktury. Taka sytuację można zaobserwować w niektórych kryształach [136-137], gdzie stwierdzono przesunięcie linii dyfrakcyjnych w kierunku większych kątów ze wzrostem stężenia jonów lantanowców. W naszym przypadku tego efektu nie zaobserwowano. Można to wyjaśnić relatywnie niskim stężeniem domieszek optycznie aktywnych ( $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ ). W przypadku cząstek mniejszych niż 100 nm wykorzystuje się efekt poszerzenia linii dyfrakcyjnej, który zgodnie z zależnością Scherrera zależy od średniego wymiaru kryształów.



Rys. 62. Dyfraktogramy zmierzone dla kserożeli przed (a) i po (b) obróbce cieplnej.

Wielkość kryształów  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> oszacowano na podstawie równania Scherrera:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

gdzie:  $D$  jest wielkością kryształu,  $\lambda$  – długość fali promieniowania XRD,  $\theta$  jest kątem dyfrakcji,  $\beta$  – szerokość połówkowa linii dyfrakcyjnej oraz  $K$  jest stałą, która wynosi 1. Wielkości kryształów  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> wynoszą  $14.8 \pm 0.4$  nm oraz  $8.4 \pm 0.5$  nm dla próbek zawierających odpowiednio jony  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  [117]. Podobne wielkości otrzymano dla nanokryształów  $\text{PbF}_2\text{:Ho}^{3+}$  [138]. Wcześniejsze badania strukturalne wykazały obecność nanokryształów fluorkowych  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> o rozmiarach 5 nm [115]. Wielkość kryształów oszacowano również niezależną metodą Williamson-Halla, która uwzględnia wpływ naprężeń wewnętrznych na szerokość linii dyfrakcyjnej. Badania wykazały, że defekty struktury są mniejsze niż 0,00007%, a oszacowana wielkość kryształów  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> wynosiła 5.1 nm, co jest w bardzo dobrej zgodności z wynikami otrzymanymi metodą Scherrera. W tabeli 18 porównano znane z literatury wielkości nanokryształów fluorkowych  $\text{PbF}_2\text{:Ln}^{3+}$  (Ln – jony lantanowców) o budowie regularnej.

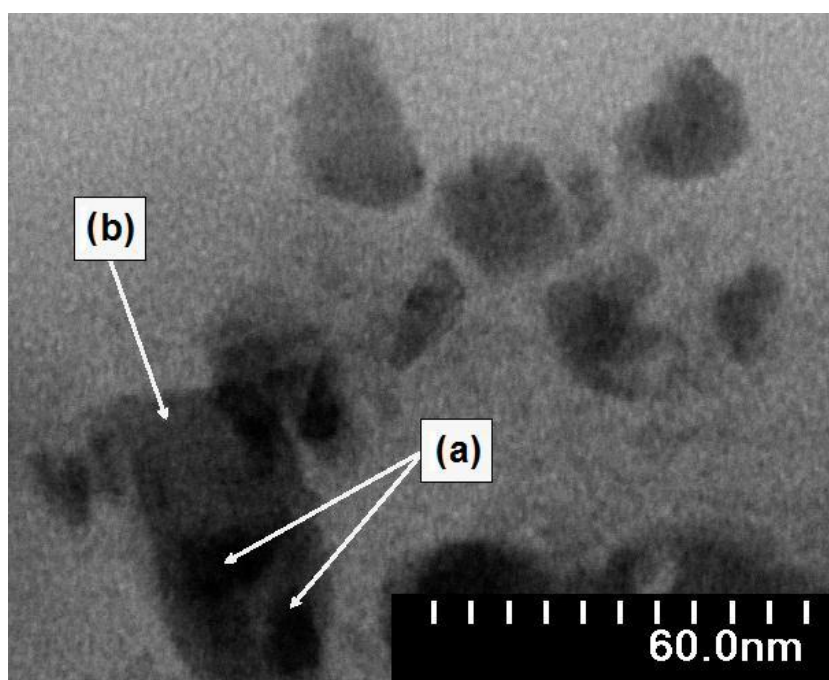
Tabela 18. Porównanie wielkości nanokryształów fluorkowych  $\text{PbF}_2:\text{Ln}^{3+}$ .

Układ	Wielkość kryształu [nm]	Odnosnik literaturowy
$\text{PbF}_2:\text{Eu}^{3+}$	5	[115]
$\text{PbF}_2:\text{Eu}^{3+}$	$14.8 \pm 0.4$	[117]
$\text{PbF}_2:\text{Tb}^{3+}$	$8.4 \pm 0.5$	[117]
$\text{PbF}_2:\text{Tm}^{3+}$	23 - 44	[139]
$\text{PbF}_2:\text{Er}^{3+}$	$11.0 \pm 1 - 26.3 \pm 1.5$	[34]
$\text{PbF}_2:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	18.3	[140]
$\text{PbF}_2:\text{Dy}^{3+}$	50	[141]
$\text{PbF}_2:\text{Eu}^{3+}$	18	[142]
$\text{PbF}_2:\text{Ho}^{3+}$	5 - 10	[138]
$\text{PbF}_2:\text{Er}^{3+}$	10 - 15	[35]
$\text{PbF}_2:\text{Nd}^{3+}$	25	[143]
$\text{PbF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	9.6 - 19.0	[144]
$\text{PbF}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	25	[37]
$\text{PbF}_2:\text{Eu}^{3+}$	28 - 34	[145]

#### 4.3.3. Właściwości strukturalne z wykorzystaniem mikroskopii STEM sprzężonej z EDX

Wybrane metody mikroskopowe (STEM) sprzężone z opisanymi w poprzednim rozdziale pomiarami dyfrakcji rentgenowskiej posłużyły do jakościowej i ilościowej analizy chemicznej materiałów zol-żelowych otrzymanych w wyniku obróbki cieplnej wyjściowych kserożeli. W mikroskopii elektronowej do tworzenia obrazów struktury materiałów wykorzystuje się efekty oddziaływania wiązki elektronów z materią. Wysokorozdzielcze obrazy struktury atomowej można otrzymywać w skaningowych transmisyjnych mikroskopach elektronowych o odpowiedniej zdolności rozdzielczej. W przypadku cienkich próbek część elektronów przenika na wskroś i wówczas jest rejestrowana przez odpowiedni detektor umieszczony pod preparatem (tryb STEM) lub wykorzystywana przez system soczewek do tworzenia obrazu (tryb TEM).

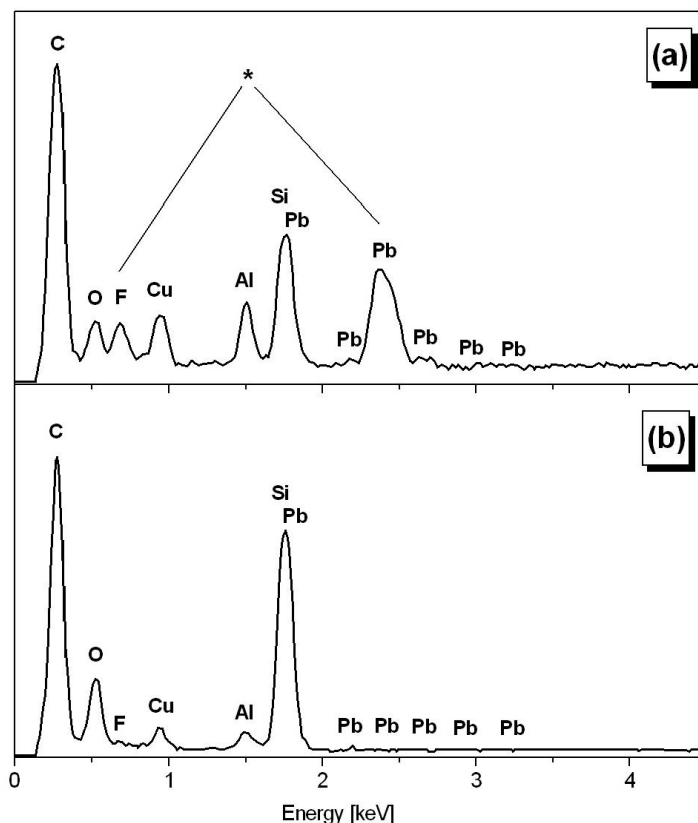
Mikrostruktura otrzymanych materiałów zol-żelowych zawierających nanokryształy fluorkowe  $\beta\text{-PbF}_2\text{:Eu}^{3+}$  o budowie regularnej została scharakteryzowana techniką elektronowej mikroskopii skaningowo-transmisyjnej (STEM). Rysunek 63 przedstawia przykładowe zdjęcie STEM próbki po obróbce cieplnej [115]. Na zdjęciu są widoczne nanocząstki o wielkości 4-6 nm, rozproszone w zol-żelowej matrycy krzemianowej. Rentgenowska analiza fazowa opisana we wcześniejszym rozdziale potwierdziła występowanie nanokryształów fluorkowych  $\beta\text{-PbF}_2\text{:Eu}^{3+}$  o rozmiarach 5 nm [115].



Rys. 63. Zdjęcie mikroskopowe (STEM) próbki po obróbce cieplnej.

W następnej kolejności dokonano analizy składu chemicznego badanych materiałów wykorzystując przystawkę EDX sprzężoną z mikroskopem STEM. Zaletą skaningowych transmisyjnych mikroskopów elektronowych jest możliwość zamontowania wielu przystawek analitycznych. Najbardziej popularna jest spektroskopia z dyspersją energii (*ang. energy dispersive X-ray spectroscopy*), która analizuje charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie wzbudzone na skutek skanowania wiązką elektronów. Ilościowa analiza składu chemicznego nanometrycznych cząstek jest zwykle utrudniona ze względu na większy obszar wzbudzenia niż wymiar analizowanego elementu, jednak współczesne mikroskopy pozwalają na jakościową analizę składu chemicznego nawet bardzo małych cząstek.

Zarejestrowano widma EDX z obszaru, w którym znajduje się nanocząstka (a) oraz obszaru amorficznej osnowy zol-żelowej (b). Widma EDX przedstawiono na rysunku 64.

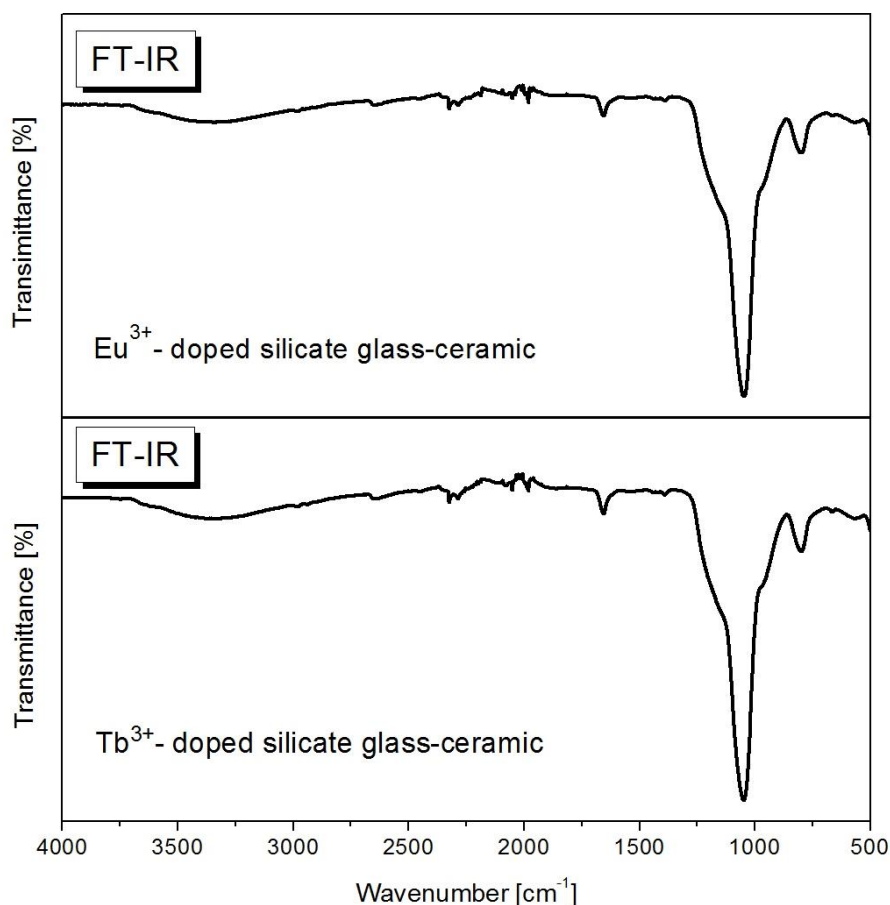


Rys. 64. Widma EDX badanych materiałów zol-żelowych.

Analiza ilościowa przy wykorzystaniu techniki EDX wykazała obecność sygnałów związanych z pierwiastkami Si, Pb, O i F. Zaobserwowano dodatkowo sygnały pochodzące od pierwiastków Cu, Al i C. Obecność na widmie sygnałów Cu i Al wynika bezpośrednio z konstrukcji przystawki STEM. Przystawka zawiera miedzianą siatkę umocowaną w aluminiowym uchwycie, na której umieszczona jest badana próbka. Obecność sygnału pochodzącego od węgla jest wynikiem procesu zanieczyszczenia. Najważniejszą informacją, jaką można odczytać z widma EDX jest obecność silnych sygnałów pochodzących od pierwiastków F i Pb (\*) zarejestrowanych z obszaru próbki, w którym znajduje się nanocząstka (a), w przeciwieństwie do obszaru krzemianowej osnowy zol-żelowej (b) otaczającej nanocząstki, gdzie zidentyfikowano sygnały związane jedynie z pierwiastkami Si, Pb oraz O. Opisane powyżej obserwacje mikroskopowe STEM sprzężone z mikroanalizą EDX potwierdzają formowanie się nanocząstek  $\text{PbF}_2$  w matrycy zol-żelowej podczas procesu obróbki cieplnej.

#### 4.3.4. Właściwości strukturalne przy użyciu spektroskopii w podczerwieni i Ramana

Widma w podczerwieni (FT-IR) materiałów zol-żelowych domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ , otrzymanych po procesie obróbki cieplnej prowadzonym w temp.  $350^\circ\text{C}$  zostały zestawione na rysunku 65. Widma w podczerwieni zarejestrowano w zakresie częstotliwości od  $500\text{ cm}^{-1}$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$ .



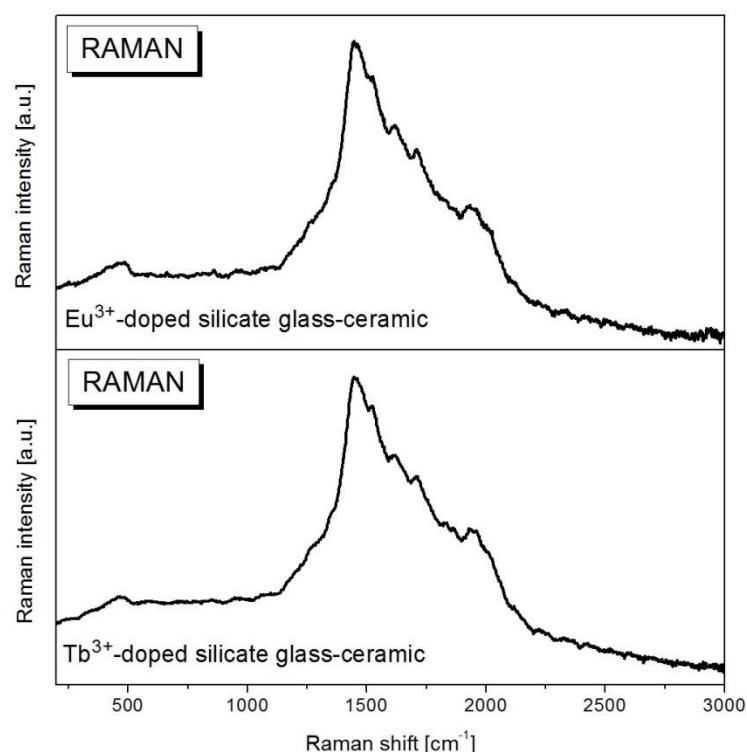
Rys. 65. Widma FT-IR zarejestrowane dla materiałów zol-żelowych otrzymanych po procesie obróbki cieplnej w temp.  $350^\circ\text{C}$ .

Zarejestrowane na widmach w podczerwieni (FT-IR) pasma zostały zidentyfikowane głównie jako drgania pochodzące od matrycy krzemionkowej, jednak wciąż widoczne jest szerokie pasmo w zakresie spektralnym od  $2860\text{ cm}^{-1}$  do  $3710\text{ cm}^{-1}$  związane z drganiami grup hydroksylowych. Intensywność pasma jest jednak znacznie mniejsza w porównaniu do wyjściowych kserożeli przed procesem obróbki cieplnej, co stanowi bezpośredni dowód skutecznego usunięcia wody oraz alkoholu etylowego podczas procesu wygrzewania w temperaturze  $350^\circ\text{C}$ . Znaczne usunięcie grup OH z matrycy zol-żelowej jest szczególnie istotne ze względu na możliwość wzmocnienia

charakterystycznej luminescencji trójwartościowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ , odpowiadającej wewnątrz-konfiguracyjnym przejściom typu  $4f^n-4f^n$ . Fakt, że obecność grup OH jest odpowiedzialna za dezaktywację emisji ze stanów wzbudzonych jonów lantanowców wynika z możliwości pokrycia przerw energetycznych:  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\sim 11500 \text{ cm}^{-1}$ ) oraz  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$ ) przez odpowiednio 3 lub 4 drgania OH. Wówczas następuje dezaktywacja o charakterze bezpromienistym, czemu towarzyszy znaczne zmniejszenie wydajności luminescencji. Usunięcie z matrycy badanych próbek głównego czynnika odpowiedzialnego za skuteczne wygaszanie luminescencji ze stanów wzbudzonych domieszek optycznie czynnych skutkuje zwiększeniem intensywności pasm emisyjnych  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0-4$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) oraz  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 6-3$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ), a także wydłużeniem krzywych zaniku luminescencji. Analizując widma w podczerwieni zmierzone dla próbek poddanych obróbce cieplnej stwierdza się, że stosunkowo mało intensywne pasmo zlokalizowane przy częstotliwości  $\sim 1658 \text{ cm}^{-1}$  jest prawdopodobnie związane z drganiami grupy Si-OH. Ponadto, intensywność wskazanego pasma jest znacznie mniejsza porównując do wyjściowych kserożeli, co wskazuje na zagęszczenie matrycy krzemionkowej po procesie wygrzewania. Pasma w podczerwieni zmierzone przy częstotliwości  $\sim 1052 \text{ cm}^{-1}$  odpowiada asymetrycznym drganiom grup Si-O obecnych w jednostkach tetraedrycznych  $\text{SiO}_4$ . Pasma zlokalizowane w zakresie częstotliwości  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  jest związane z drganiami Si-O-Si wewnątrz krzemionkowej matrycy zol-żelowej. Istotne jest, że następujące pasma w podczerwieni występujące na zarejestrowanych widmach FT-IR kserożeli przy częstotliwości:  $2815 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1190 \text{ cm}^{-1}$ , jak również  $1130 \text{ cm}^{-1}$ , nie zostały zaobserwowane na widmach FT-IR zmierzonych dla krzemianowych materiałów zol-żelowych po obróbce cieplnej. Efekt ten wskazuje na usunięcie z badanych matryc zol-żelowych wszelkich pozostałości związków organicznych podczas procesu obróbki cieplnej i potwierdza wyniki badań analizy termogravimetrycznej TG opisane wcześniej w rozdziale 4.2.2.

Na rysunku 66 zostały przedstawione widma Ramana zmierzone dla otrzymanych materiałów zol-żelowych po procesie obróbki cieplnej w temp.  $350^\circ\text{C}$ . Widma Ramana zostały zarejestrowane w zakresie częstotliwości od  $200 \text{ cm}^{-1}$  do  $3000 \text{ cm}^{-1}$ .





Rys. 66. Widma Ramana zarejestrowane dla materiałów zol-żelowych otrzymanych po procesie obróbki cieplnej.

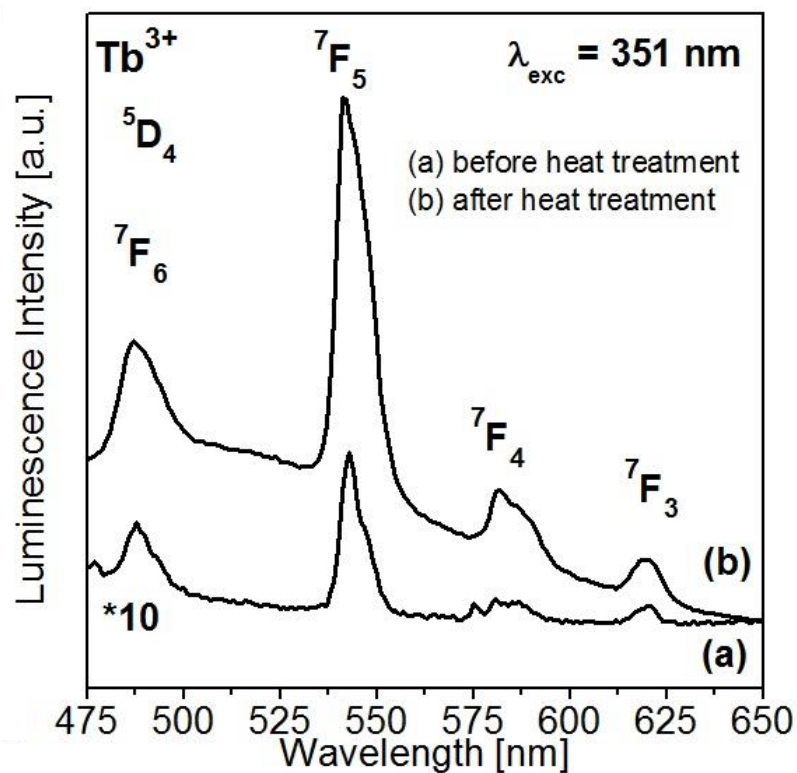
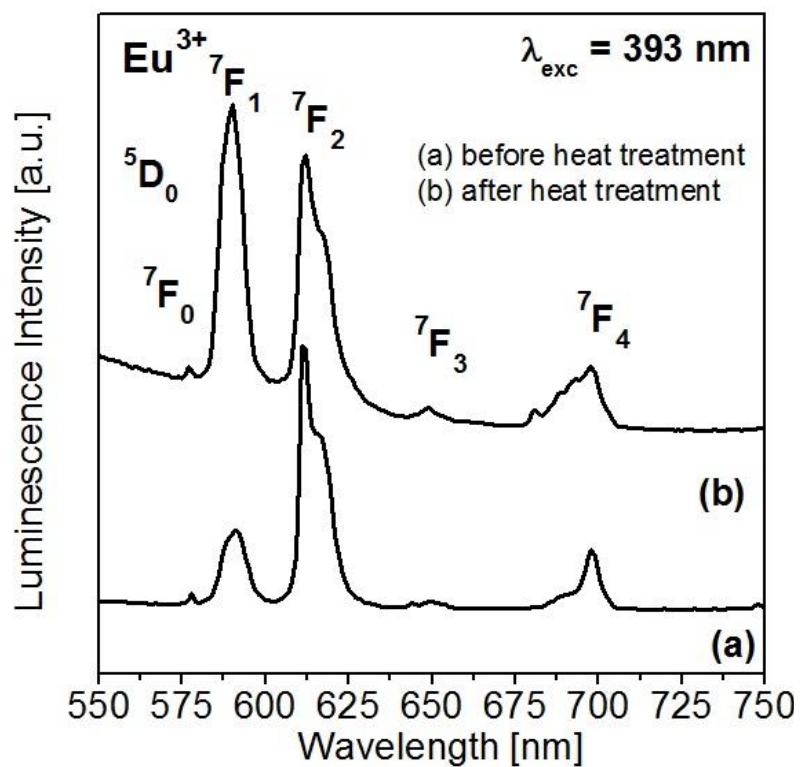
Pasmo o niewielkiej intensywności zlokalizowane przy częstotliwości  $\sim 476 \text{ cm}^{-1}$  jest związane z drganiami wewnątrz 4-członowych pierścieni krzemionkowych obecnych w strukturze otrzymanych materiałów zol-żelowych. Główne pasmo zarejestrowane na widmach Ramana jest położone w zakresie częstotliwości od  $1100 \text{ cm}^{-1}$  do  $2200 \text{ cm}^{-1}$ ; maksimum tego pasma jest przy  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ . Pasmo to może być zidentyfikowane jako rozproszenie trzeciego rzędu pochodzące od matrycy krzemionkowej. Zaobserwowano również, że na widmach Ramana wyjściowych próbek kserożeli, pasma zlokalizowane przy następujących częstotliwościach:  $662 \text{ cm}^{-1}$  (drgania grup Si-OH w jednostkach  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{OH})$ ),  $724 \text{ cm}^{-1}$  (drgania Si-OH wewnątrz  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_3$ ) oraz  $1438 \text{ cm}^{-1}$  (drgania C-H grup  $-\text{CH}_2$ ) nie występują w krzemianowych materiałach zol-żelowych po obróbce cieplnej. Podobnie, pasma Ramana w zakresie od  $2750 \text{ cm}^{-1}$  do  $3100 \text{ cm}^{-1}$  (drgania grup  $-\text{CH}_2$  i OH) także nie zostały zarejestrowane dla układów zol-żelowych otrzymanych po wygrzewaniu. Efekt ten jest związany z usunięciem pozostałości składników organicznych, które znajdowały się w strukturze wyjściowych próbek kserożeli. Zaobserwowane na widmach Ramana efekty są zgodne z wynikami analizy termogravimetrycznej TG.

#### 4.3.5. Właściwości optyczne: analiza widm luminescencji i kinetyki ich zaniku

##### Analiza widm luminescencji

Rysunek 67 przedstawia widma luminescencji zmierzone dla trójwartościowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  w materiałach zol-żelowych zawierających nanokryształy fluorkowe  $\text{PbF}_2$ , które porównano z widmami dla wyjściowych kserożeli. Widma emisyjne dla układów domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  zostały zarejestrowane podczas wzbudzenia długością fali  $\lambda_{\text{exc}} = 393$  nm. Podobnie jak dla wyjściowych kserożeli, zaobserwowano pięć charakterystycznych pasm emisyjnych odpowiadających następującym przejściom:  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  i  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . W odróżnieniu od wyników otrzymanych dla wyjściowych kserożeli, pasmo luminescencyjne w zakresie światła pomarańczowego związane z przejściem dipolowo-magnetycznym  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  ma większą intensywność niż pasmo w zakresie czerwonym odpowiadające przejściu dipolowo-elektrycznemu  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ). Wynika to z faktu, że prawdopodobieństwo przejścia dipolowo-elektrycznego  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  będących w bezpośrednim otoczeniu centrosymetrycznym (faza krystaliczna  $\beta\text{-PbF}_2$ ) jest bardzo małe i w związku z tym intensywność tego pasma na widmie emisyjnym jest relatywnie słaba. Z widm emisyjnych obliczono również współczynnik intensywności luminescencji R/O ( $\text{Eu}^{3+}$ ). Jest to współczynnik związany z relacją intensywności przejścia czerwonego  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do intensywności przejścia pomarańczowego  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . Współczynnik R/O ( $\text{Eu}^{3+}$ ) maleje od 5.51 dla wyjściowych kserożeli do 0.98 dla zol-żelowych materiałów krzemianowych zawierających nanokryształy fluorkowe  $\beta\text{-PbF}_2$ . Fakt ten jednoznacznie oznacza, że trójwartościowe jony  $\text{Eu}^{3+}$  jako że domieszki optycznie aktywne zostały skutecznie wprowadzone do nanokryształów  $\beta\text{-PbF}_2$  podczas procesu obróbki cieplnej. Zmianę bezpośredniego otoczenia jonów  $\text{Eu}^{3+}$  z amorficznego tlenkowo-fluorkowego (wyjściowe kserożele) do krystalicznego fluorkowego (nanokryształy  $\text{PbF}_2$ ) potwierdza jednoznacznie w badaniach układach współczynnik intensywności luminescencji R/O.

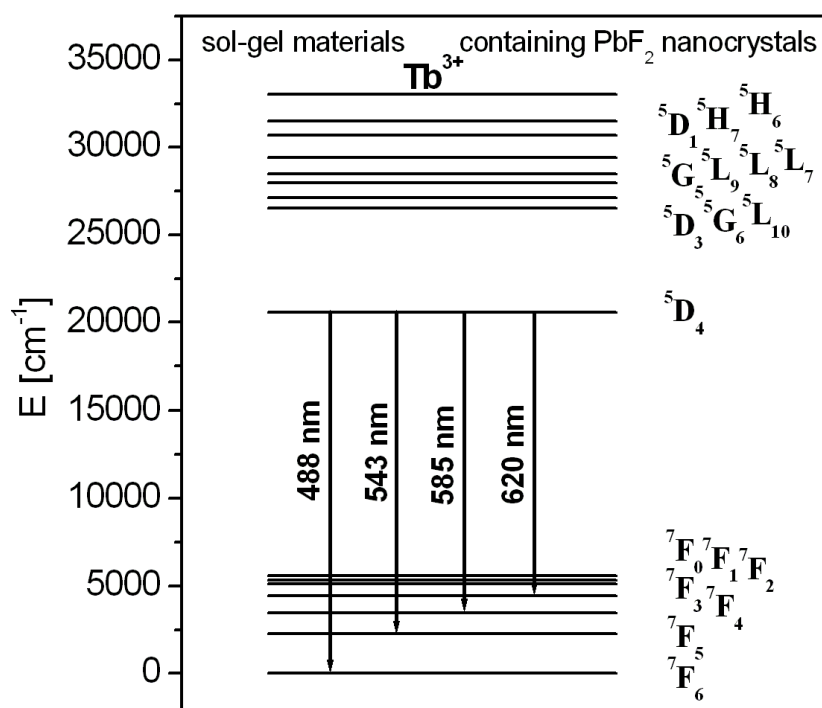
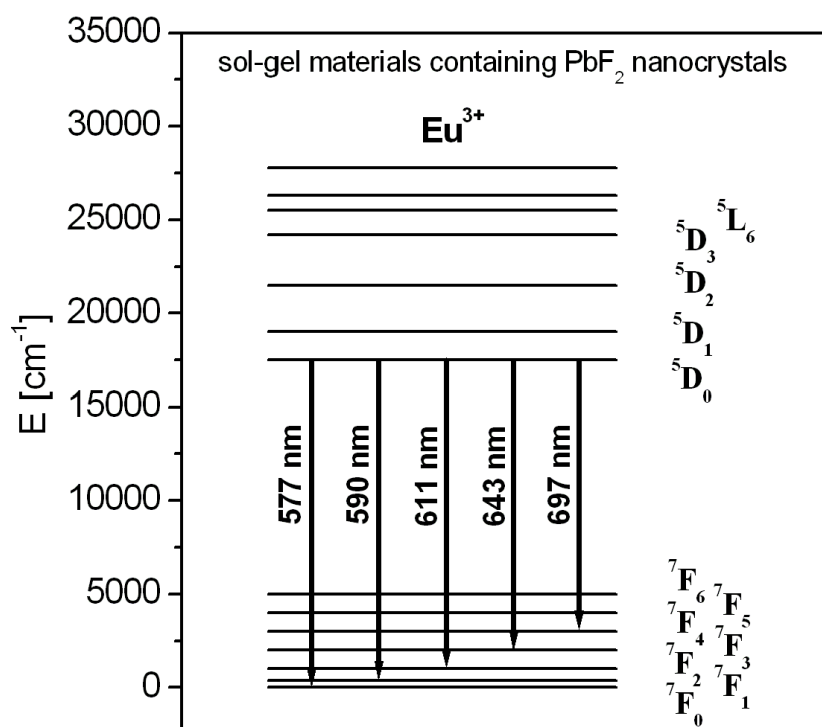
Widmo luminescencji dla trójwartościowych jonów  $\text{Tb}^{3+}$  w krzemianowych materiałach zol-żelowych zawierających nanokryształy fluorkowe  $\beta\text{-PbF}_2$  zmierzono podczas wzbudzenia długością fali  $\lambda_{\text{exc}} = 351$  nm. Podobnie jak dla wyjściowych kserożeli, widma zarejestrowano w zakresie spektralnym 475 nm – 650 nm (Rys. 67).



Rysunek 67. Widma luminescencji zmierzone dla trójwartościowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  w materiałach żelowych zawierających nanokryształy  $\text{PbF}_2$  i wyjściowych kserożeli.

Na widmie luminescencyjnym zaobserwowano cztery charakterystyczne pasma, które odpowiadają przejściom wewnątrz-konfiguracyjnym  $4f^8-4f^8$  trójwartościowych jonów  $Tb^{3+}$ :  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  ( $\lambda_{em} = 488$  nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  ( $\lambda_{em} = 543$  nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  ( $\lambda_{em} = 585$  nm) oraz  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  ( $\lambda_{em} = 620$  nm). W porównaniu do wyjściowych kserożeli, najbardziej intensywnym pasmem emisyjnym pozostaje w dalszym ciągu przejście w zakresie zielonym  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  ( $Tb^{3+}$ ) przy długości fali 543 nm. Podobnie jak dla jonów  $Eu^{3+}$ , wyznaczono współczynnik intensywności luminescencji G/B ( $Tb^{3+}$ ), związany z relacją intensywności przejść w zakresie zielonym ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ) i niebieskim ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ). Współczynnik G/B ( $Tb^{3+}$ ) rośnie z 2.24 do 2.74 przy przemianie strukturalnej wyjściowych kserożeli w materiały zol-żelowe zawierające nanokryształy fluorkowe  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Fakt ten można wyjaśnić tym, że prawdopodobieństwo przejścia dipolowo-magnetycznego jonów  $Tb^{3+}$  w bezpośrednim otoczeniu centrosymetrycznym (fluorkowa faza krystaliczna  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>) jest zdecydowanie większe niż w amorficznym otoczeniu niecentrosymetrycznym. Podobnie jak dla parametru R/O ( $Eu^{3+}$ ), wzrost współczynnika intensywności luminescencji G/B potwierdza jednoznacznie obecność jonów  $Tb^{3+}$  w fluorkowej fazie krystalicznej  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> formującej się podczas procesu obróbki cieplnej. Warto w tym miejscu dodać, że zmiany współczynnika intensywności luminescencji są bardziej widoczne dla jonów  $Eu^{3+}$  niż jonów  $Tb^{3+}$ .

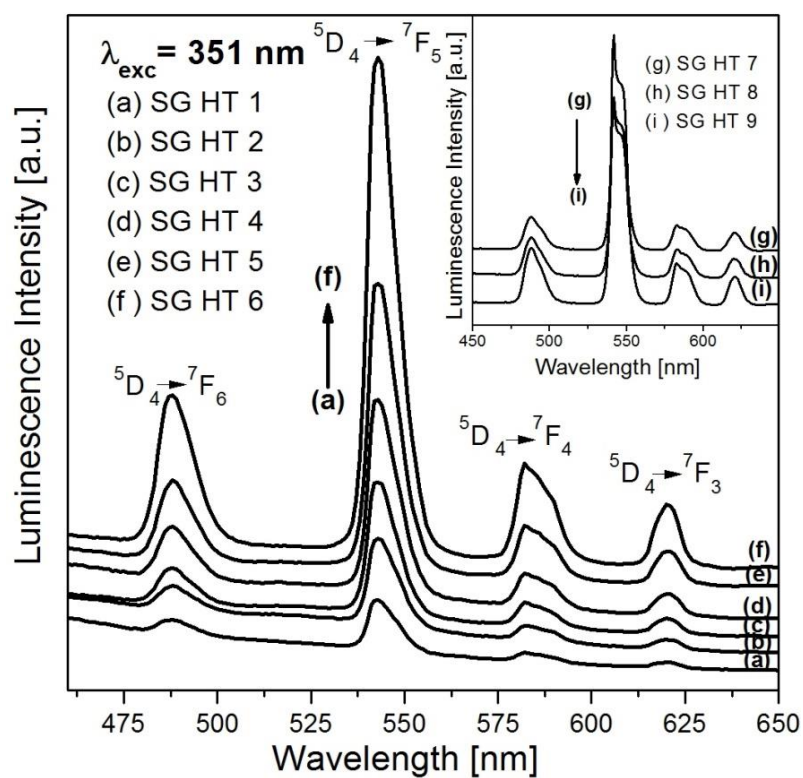
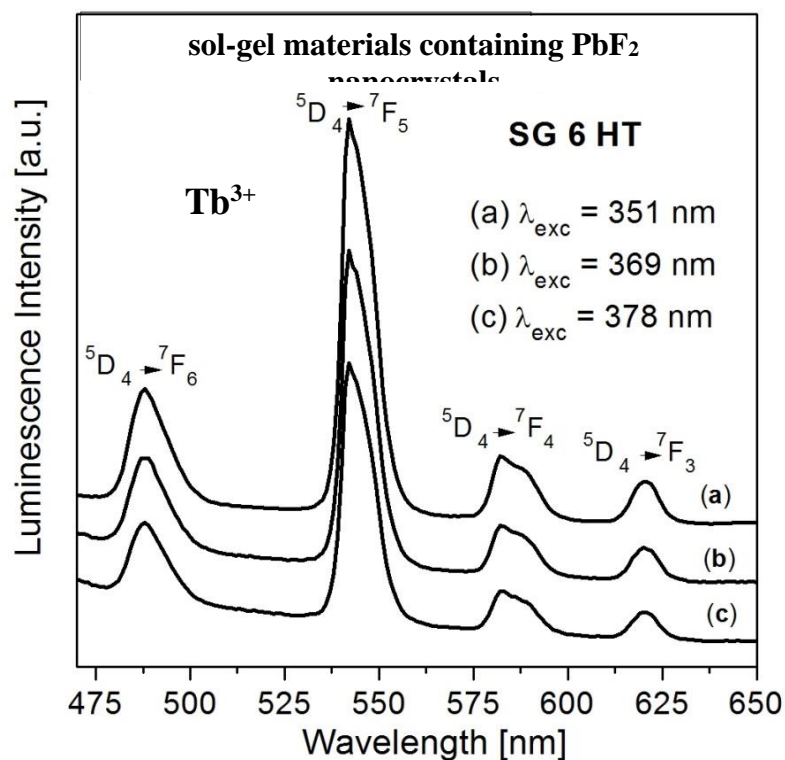
Reasumując, wzmocnienie intensywności luminescencji obserwuje się w obydwu badanych układach zawierających nanokryształy fluorkowe  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>: $Eu^{3+}$  i  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>: $Tb^{3+}$ . Wzrost intensywności emisji w zakresie pomarańczowo-czerwonym (układ z  $Eu^{3+}$ ) oraz w zakresie niebiesko-zielonym (układ z  $Tb^{3+}$ ) jest nie tylko związany z obecnością kryształów  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> w skali nanometrycznej, ale również ze znaczącym ubytkiem grup hydroksylowych z matrycy krzemianowej podczas procesu obróbki cieplnej prowadzonego w kontrolowanych warunkach temperatury i czasu wygrzewania. Warto w tym miejscu również zaznaczyć zgodnie z wcześniejszymi pracami [115] i [117], że energia fononowa kryształów  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> jest niska i wynosi  $\sim 250$  cm<sup>-1</sup>. Ma to olbrzymie znaczenie w przypadku, gdy domieszki optycznie aktywne zmieniają swoje najbliższe otoczenie z wysoko-fononowego (amorficznego) do nisko-fononowego (krystalicznego) przyczyniając się do znaczącego wzrostu intensywności luminescencji. Wszystkie przejścia emisyjne trójwartościowych jonów  $Eu^{3+}$  i  $Tb^{3+}$  w materiałach zol-żelowych zawierających nanokryształy fluorkowe PbF<sub>2</sub> zostały schematycznie przedstawione na diagramie stanów energetycznych jonów lantanowców (Rys. 68).



Rys. 68. Diagram stanów energetycznych jonów lantanowców.

W rozdziale poświęconym wyjściowym kserożelom wspomniano, że właściwości luminescencyjne trójwartościowych jonów lantanowców zależą między innymi od długości fali wzbudzenia próbek i stężenia aktywatora i należy o tym pamiętać przy optymalizacji badanego materiału optycznego. Badania tego typu przeprowadzono dla materiałów zol-żelowych zawierających nanokryształy  $\text{PbF}_2$  mimo, że wykraczają poza główny nurt rozprawy doktorskiej. Widma luminescencyjne jonów  $\text{Tb}^{3+}$  w materiałach zawierających nanokryształy  $\text{PbF}_2$  zmierzono przy różnych długościach fali wzbudzenia ( $\lambda_{\text{exc}} = 351 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 369 \text{ nm}$  i  $\lambda_{\text{exc}} = 378 \text{ nm}$ ). Najbardziej intensywne pasma emisyjne zarejestrowano podczas wzbudzenia 351 nm. Podobnie jak dla wyjściowych kserożeli, zaobserwowano charakterystyczne pasma wewnętrzkonfiguracyjne  $4f^8-4f^8$  związane z przejściami  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 6-3$ ) jonów  $\text{Tb}^{3+}$ . Mimo procesu obróbki cieplnej, nie zaobserwowano żadnych linii emisyjnych z wyżej leżącego stanu  $^5\text{D}_3$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ). Wyniki przedstawiono na rysunku 69.

W dalszej kolejności zmierzono widma luminescencji podczas wzbudzenia 351 nm w funkcji stężenia aktywatora ( $\text{Tb}^{3+}$ ). Intensywność pasm luminescencyjnych związanych z przejściami  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 6-3$ ) jonów  $\text{Tb}^{3+}$  rośnie do granicznego stężenia aktywatora (próbka oznaczona jako SG6 HT na rysunku 69). Wygaszanie luminescencji obserwuje się w badanych próbkach zawierających wyższe stężenia aktywatora, oznaczonych jako SG7 HT – SG9 HT w górnym prawym rogu rysunku 69. Odległość  $\text{Tb}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$  maleje, a oddziaływanie między sąsiadującymi jonami  $\text{Tb}^{3+}$  rośnie ze wzrostem stężenia aktywatora. Następuje proces niepromienistego transferu energii wzbudzenia między jonami  $\text{Tb}^{3+}$ , który prowadzi do zjawiska stężeniowego wygaszania luminescencji. Porównując wyniki otrzymane dla układów badanych przed i po procesie obróbki cieplnej można stwierdzić, że pasma emisyjne jonów lantanowców są znacznie bardziej intensywne dla materiałów zol-żelowych zawierających nanokryształy  $\text{PbF}_2$  niż dla wyjściowych kserożeli. W tym przypadku nakładają się na siebie dwa efekty prowadzące do znacznego wzmocnienia linii luminescencyjnych: częściowa obecność domieszek optycznie aktywnych ( $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ ) w nisko-fononowych nanokryształach fluorkowych  $\text{PbF}_2$  rozproszonych w krzemianowej matrycy zol-żelowej oraz znaczny ubytek grup hydroksylowych podczas procesu obróbki cieplnej.



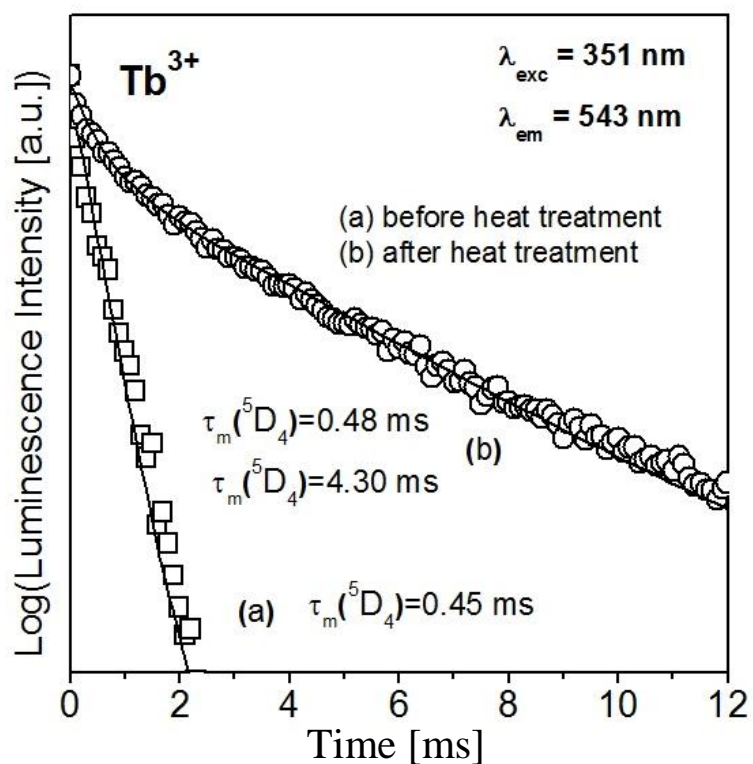
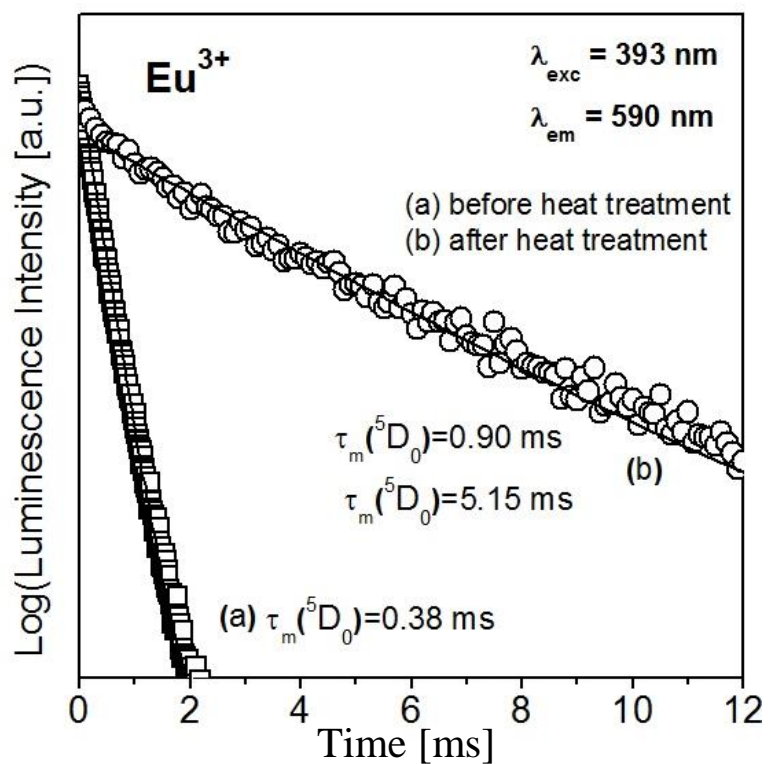
Rys. 69. Widma emisyjne jonów Tb<sup>3+</sup> w materiałach zol-żelowych zawierających nanokryształy fluorkowe PbF<sub>2</sub> w funkcji długości fali wzbudzenia (powyżej) oraz stężenia aktywatora (poniżej).

### Analiza kinetyki zaniku luminescencji

Rysunek 70 przedstawia krzywe zaniku luminescencji ze stanów wzbudzonych  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  i  $^5D_4$  jonów  $Tb^{3+}$  w materiałach zol-żelowych zawierających nanokryształy fluorkowe  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> w porównaniu do wyjściowych kserożeli. Krzywe zaniku emisji ze stanów wzbudzonych jonów lantanowców zostały zmierzone przy następujących parametrach:  $Eu^{3+}$  ( $\lambda_{exc} = 393$  nm,  $\lambda_{em} = 611$  nm) i  $Tb^{3+}$  ( $\lambda_{exc} = 351$  nm,  $\lambda_{em} = 543$  nm). Przy przejściu od wyjściowych kserożeli do materiałów zol-żelowych zawierających nanokryształy fluorkowe  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> krzywe zaniku luminescencji z obydwu stanów wzbudzonych  $^5D_0$  ( $Eu^{3+}$ ) i  $^5D_4$  ( $Tb^{3+}$ ) zmieniły swój charakter z eksponencjalnego na nieeksponencjalny z szybszą i wolniejszą składową. Wolniejsza składowa jest związana z częściową obecnością domieszek optycznie aktywnych w nisko-fononowej fazie krystalicznej  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> formującej się podczas procesu obróbki cieplnej. Na podstawie krzywych zaniku luminescencji wyznaczono czasy życia stanów  $^5D_0$  ( $Eu^{3+}$ ) i  $^5D_4$  ( $Tb^{3+}$ ) w krzemianowych materiałach zol-żelowych zawierających nanokryształy  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Czasy życia luminescencji wynoszą odpowiednio  $\tau(^5D_0) = 5.15$  ms dla układu domieszkowanego jonami  $Eu^{3+}$  oraz  $\tau(^5D_4) = 4.30$  ms dla układu domieszkowanego jonami  $Tb^{3+}$ . Szybsza składowa jest związana z obecnością części jonów lantanowców w amorficznej matrycy krzemianowej mającej relatywnie wysoką energię fononową. Czasy życia luminescencji wynoszą odpowiednio  $\tau(^5D_0) = 0.90$  ms dla układu domieszkowanego jonami  $Eu^{3+}$  oraz  $\tau(^5D_4) = 0.48$  ms dla układu domieszkowanego jonami  $Tb^{3+}$ .

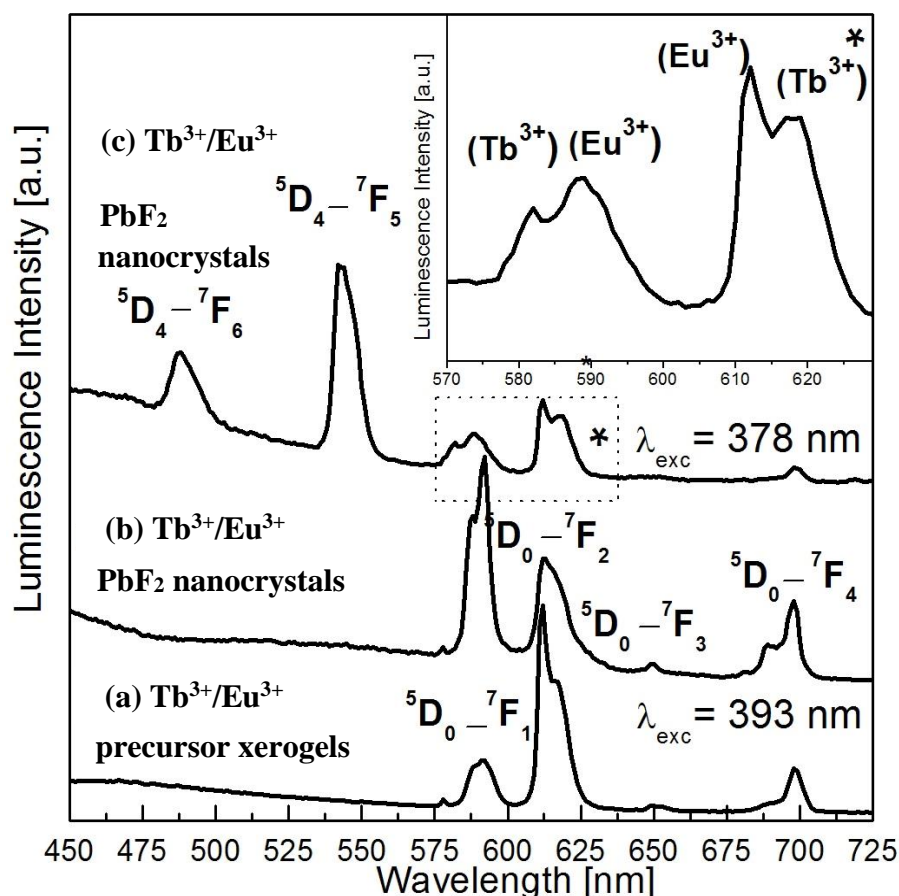
Analiza kinetyki zaniku luminescencji ze stanów wzbudzonych jonów lantanowców potwierdziła jednoznacznie częściową obecność domieszek optycznie aktywnych w nanokryształach fluorkowych  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> rozproszonych w krzemianowych materiałach zol-żelowych.





Rys. 70. Krzywe zaniku luminescencji zarejestrowane dla jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  w materiałach zol-żelowych zawierających nanokryształy  $\text{PbF}_2$  i wyjściowych kserożeli.

Na zakończenie rozważań zamieszczonych w niniejszej rozprawie doktorskiej warto również wspomnieć, że istnieje możliwość otrzymania materiałów zol-żelowych podwójnie domieszkowanych jonami lantanowców, w których obydwie domieszki optycznie aktywne będą obecne we fluorkowej fazie krystalicznej  $\text{PbF}_2$ . Na rysunku 71 przedstawiono wstępne badania luminescencyjne układów zol-żelowych podwójnie domieszkowanych jonami  $\text{Tb}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$ .



Rys. 71. Widma emisyjne zmierzone w układach zol-żelowych domieszkowanych podwójnie jonami  $\text{Tb}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$ .

Podczas wzbudzenia przy 393 nm ( $\text{Eu}^{3+}$ ) obserwuje się jedynie pasma emisyjne pochodzące od przejść  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0-4$ ) jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . W wyjściowych kserożelach (a) dominujące jest czerwone dipolowo-elektryczne przejście  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ). Sytuacja zmienia się przy przejściu kserożelu do układu zawierającego nanokryształy  $\text{PbF}_2$  (b), w którym dominuje pomarańczowe dipolowo-magnetyczne przejście  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ).

Odmienną sytuację wykazują widma luminescencyjne zmierzone dla materiałów zawierających nanokryształy  $\text{PbF}_2$  podczas wzbudzenia jonów  $\text{Tb}^{3+}$ . Widma emisyjne wzbudzono długością fali 378 nm (stan  $^5\text{D}_3$  jonów  $\text{Tb}^{3+}$ ). Na widmie emisyjnym (c) obserwuje się charakterystyczne pasma, które pochodzą od przejść jonów  $\text{Tb}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$ , co sugeruje obecność obydwu jonów lantanowców rozproszonych we fluorkowej fazie krystalicznej  $\beta\text{-PbF}_2$  i procesu transferu energii wzbudzenia  $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ . Otwiera to nowy interesujący rozdział dalszych badań.

## 5. Wnioski

1. Zsyntezowano wyjściowe materiały niskotemperaturową metodą zol-żel oraz zbadano ich właściwości strukturalne i optyczne. W wyniku obróbki cieplnej wyjściowych kserożeli uzyskano nanokryształy  $\text{PbF}_2$  o budowie regularnej rozproszone w matrycy zol-żelowej. Potwierdzono obecność nanokryształów fluorkowych  $\text{PbF}_2$  przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej oraz wybranych metod mikroskopowych i spektroskopowych.
2. Wzmocnienie linii emisyjnych i czasów życia stanów wzbudzonych jonów lantanowców jest wynikiem dwóch nakładających się efektów: częściowej obecności domieszek optycznie aktywnych (jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ ) we fluorkowej fazie krystalicznej  $\text{PbF}_2$  oraz znacznego ubytku grup hydroksylowych podczas obróbki cieplnej wyjściowych kserożeli.

## 6. Literatura

- [1] A. J. Stevenson, H. Serier-Brault, P. Gredin, M. Mortier, Fluoride materials for optical applications: Single crystals, ceramics, glasses, and glass-ceramics, *Journal of Fluorine Chemistry*, 132, 1165-1173, 2011.
- [2] P. P. Fedorov, A. A. Luginina, A. I. Popov, Transparent oxyfluoride glass ceramics, *Journal of Fluorine Chemistry*, 172, 22-50, 2015.
- [3] S. L. Baldochi, I. M. Ranieri, A Short Review on Fluoride Laser Crystals Grown by Czochralski Method at IPEN, *Acta Physica Polonica A*, 124, 286-294, 2013.
- [4] G. Müller, The Czochralski Method – where we are 90 years after Jan Czochralski's invention, *Crystal Research and Technology*, 42, 12, 1150-1161, 2007.
- [5] H. Guggenheim, Growth of Single-Crystal Calcium Fluoride with Rare-Earth Impurities, *Journal of Applied Physics*, 32, 1337-1338, 1961.
- [6] K. Tanaka, Q. Zhuang, K. Tanaka, K. Kawano, R. Nakata, Studies of high temperature ionic thermocurrents observed in  $\text{CaF}_2$  and  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57, 3, 307-314, 1996.
- [7] K. Kawano, K. Arai, H. Yamada, N. Hashimoto, R. Nakata, Application of rare-earth complexes for photovoltaic precursors, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 48, 35-41, 1997.
- [8] G. D. Jones, R. J. Reeves,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  and cubic centres in rare-earth-doped  $\text{CaF}_2$  and  $\text{SrF}_2$ , *Journal of Luminescence*, 87-89, 1108-1111, 2000.
- [9] S. Taruta, M. Matsuki, H. Nishikiori, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Preparation and luminescent properties of Eu-doped transparent mica glass-ceramics, *Ceramics International*, 36, 1303-1309, 2010.
- [10] S. Lendvayová, K. Moricová, E. Jóna, J. Kraxner, M. Loduňová, V. Pavlík, J. Pagáčová, S. C. Mojumdar, Thermal properties of oxide glasses, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 108, 901-904, 2012.
- [11] A. Szwedowski, *Materiałoznawstwo optyczne i optoelektroniczne: ogólne właściwości materiałów*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1997.
- [12] R. Stępień, K. Jędrzejewski, D. Pysz, W. Sobkowicz, K. Haraśny, Z. Mierczyk, M. Kwaśny, Szkła i włókna fluorkowe typu ZBLAN domieszkowane jonami ziem rzadkich do zastosowań laserowych, *Materiały elektroniczne*, 28, 31-52, 2000.
- [13] W. Sabela, *Tezy wykładu – Podstawy technologii produkcji szkła*, Politechnika Częstochowska, Częstochowa, 1998.
- [14] L. Zhou, D. Chen, W. Luo, Y. Wang, Y. Yu, F. Liu, Transparent glass ceramic containing  $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2$  nano-crystals prepared by sol-gel method, *Materials Letters*, 61, 3988 – 3990, 2007.
- [15] C. Zhu, D. Wu, Y. Zhang, M. Zhang, Y. Yue, Composition dependence of the optical and structural properties of Eu-doped oxyfluoride glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, 632, 291-295, 2015.

- [16] K. Shinozaki, T. Honma, T. Komatsu, High quantum yield and low concentration quenching of  $\text{Eu}^{3+}$  emission in  $\text{BaF}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents, *Optical Materials*, 36, 1384-1389, 2014.
- [17] Y. Dwivedi, S. B. Rai, Optical properties of  $\text{Eu}^{3+}$  in oxyfluoroborate glass and its nanocrystalline glass, *Optical Materials*, 31, 87-93, 2008.
- [18] F. Xin, S. Zhao, S. Xu, G. Jia, D. Deng, H. Wang, L. Huang, Preparation and photoluminescence of Eu-doped oxyfluoride borosilicate glass ceramics, *Journal of Rare Earths*, 30, 6-9, 2012.
- [19] S. D. Patil, V. M. Jali, R. V. Anavekar, Elastic properties of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{ZnF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  oxyfluoride glasses, *Bulletin of Material Science*, 32, 6, 597-601, 2009.
- [20] D. Dorosz, Aktywne światłowody specjalne, *Prace Komisji Nauk Ceramicznych Polskiego Towarzystwa Ceramicznego*, Kraków, Białystok, 2010.
- [21] M. C. Gonçalves, L. F. Santos, R. M. Almeida, Rare-earth-doped transparent glass ceramics, *Comptes Rendus Chimie*, 5, 845-854, 2002.
- [22] V. Nazabal, M. Poulain, M. Olivier, P. Pirasteh, P. Camy, J.-L. Doualan, S. Guy, T. Djouama, A. Boutarfaia, J. L. Adam, Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications, *Journal of Fluorine Chemistry*, 134, 18-23, 2012.
- [23] S. A. Polishchuk, L. N. Ignat'eva, Yu. V. Marchenko, V. M. Bouznik, Oxyfluoride Glasses (A Review), *Glass Physics and Chemistry*, 37, 1-20, 2011.
- [24] S. A. Polishchuk, L. N. Ignat'eva, Yu. V. Marchenko, V. M. Bouznik, Oxyfluoride Glasses (A Review), *Glass Physics and Chemistry*, 37, 1, 1-20, 2011.
- [25] W. Sabela, Tezy wykładu – Podstawy technologii produkcji szkła, *Politechnika Częstochowska*, Częstochowa, 1998.
- [26] A. Kielski, Ogólna technologia ceramiki, *Skrypty Uczelniane Nr 152*, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 1969.
- [27] M. Secu, C.E. Secu, S. Polosan, G. Aldica, C. Ghica, Crystallization and spectroscopic properties of Eu-doped  $\text{CaF}_2$  nanocrystals in transparent oxyfluoride glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, 1869-1872, 2009.
- [28] A.C. Galca, N. Preda, C.E. Secu, C.R. Luculescu, M. Secu, Spectroscopic ellipsometry investigations of Eu-doped oxy-fluoride glass and glass-ceramics, *Optical Materials*, 34, 1493-1496, 2012.
- [29] X. F. Wang, J. D. Chen, J. J. Li, H. Guo, Preparation and luminescent properties of Eu-doped transparent glass-ceramics containing  $\text{SrF}_2$  nanocrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 2290-2293, 2011.
- [30] F. Xin, S. Zhao, S. Xu, G. Jia, D. Deng, H. Wang, L. Huang, Preparation and photoluminescence of Eu-doped oxyfluoride borosilicate glass ceramics, *Journal of Rare Earths*, 30, 1, 6-9, 2012.
- [31] C. Bensalem, M. Mortier, D. Vivien, M. Diaf, Thermal and optical investigation of  $\text{EuF}_3$ -doped lead fluorogermanate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 56-64, 2010.

- [32] D. Zhao, X. Qiao, X. Fan, M. Wang, Local vibration around rare earth ions in  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$  glass and glass ceramics using  $\text{Eu}^{3+}$  probe, *Physica B*, 395, 10–15, 2007.
- [33] C. Liu, X. Zhao, J. Heo, Direct imaging of inhomogeneous distribution of  $\text{Er}^{3+}$  ions in lead fluoride nanocrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 365, 1–5, 2013.
- [34] G. Dantelle, M. Mortier, G. Patriarche, D. Vivien,  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{PbF}_2$ : Comparison between nanocrystals in glass-ceramics and bulk single crystals, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 1995–2003, 2006.
- [35] F. Zeng, G. Ren, X. Qiu, Q. Yang, J. Chen, The effect of  $\text{PbF}_2$  content on the microstructure and upconversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-PbO}$  glass ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 3428–3432, 2008.
- [36] J. Labéguerie, G. Dantelle, P. Gredin, M. Mortier, Luminescence properties of  $\text{PbF}_2\text{:Yb-Er}$  nanoparticles synthesized by two different original routes, *Journal of Alloys and Compounds*, 451, 563–566, 2008.
- [37] R. Wang, D. Zhou, J. Qiu, Y. Yang, C. Wang, Color-tunable luminescence in  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  co-doped oxyfluoride glass and transparent glass–ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 629, 310–314, 2015.
- [38] P. A. Azeem, M. Kalidasan, R. R. Reddy, K. Ramagopal, Spectroscopic investigations on  $\text{Tb}^{3+}$  doped lead fluoroborate glasses, *Optics Communications*, 285, 3787–3791, 2012.
- [39] P. Nachimuthu, R. Jagannathan,  $\text{Tb}^{3+}$  fluorescence as a probe of cluster oxyfluoride glasses formation in lead, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 183, 208–211, 1995.
- [40] J. Zhang, Z. Zhao, C. Liu, G. Zhang, X. Zhao, J. Heo, Y. Jiang, Direct observation of  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  ion distributions in oxy-fluoride glass ceramics containing  $\text{PbF}_2$  nanocrystals, *Materials Characterization*, 98, 228–232, 2014.
- [41] P.A. Loiko, G.E. Rachkovskaya, G.B. Zakharevich, A.A. Kornienko, E.B. Dunina, A.S. Yasukevich, K.V. Yumashev, Cooperative up-conversion in  $\text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-CdF}_2$  oxyfluoride glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 392–39, 39–44, 2014.
- [42] P. P. Fedorov, A. A. Luginina, S. V. Kuznetsov, V. V. Osiko, Nanofluorides, *Journal of Fluorine Chemistry*, 132, 1012–1039, 2011.
- [43] M. Reben, J. Wasylak, J. Jaglarz, Changes of a refractive index of tellurite glass, *Photonic Letters of Poland*, 2, 1, 13–15, 2010.
- [44] J. Lucas, Review, fluoride glasses, *Journal of Material Science*, 24, 1–13, 1989.
- [45] N. Hu, H. Yu, M. Zhang, P. Zhang, Y. Wang, L. Zhao, The tetragonal structure of nanocrystals in rare-earth doped oxyfluoride glass ceramics, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 1499–1505, 2011.
- [46] S. Kurosawa, Y. Yokota, T. Yanagida, A. Yoshikawa, Optical and scintillation property of Ce, Ho and Eu-doped  $\text{PbF}_2$ , *Radiation Measurements*, 55, 120–123, 2013.
- [47] F. Yang, Ch. Wu, X. Hao, Y. Chen, J. Lu, S. Yang, Luminescence of hydrothermally fabricated  $\text{PbF}_2\text{:Er}^{3+}$  particles and their application in bifacial silicon solar cells, *Optica Applicata*, 3, 463–473, 2014.

- [48] I. H. Malitson, M. J. Dodge. Refraction and dispersion of lead fluoride Journal of the Optical Society of America A, 59, 500A, 1969 (cytowane w Handbook of Optics, 2nd edition, Vol. 2. McGraw-Hill 1994.
- [49] N. J. Dudney, W. C. West, J. Nanda, Word Scientific in Materials and Energy – volume 6, Handbook of solid state batteries, second edition, Word Scientific Publishing, 2016.
- [50] W. Deng, J. Cheng, New transparent glass-ceramics containing large grain  $\text{Eu}^{3+}:\text{CaF}_2$  nanocrystals, Materials Letters, 73, 112-114, 2012.
- [51] L. P. Singh, S. K. Srivastav, R. Mishra, R. S. Ningthoujam, Multifunctional Hybrid Nanomaterials from Water Dispersible  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  for Luminescence and Hyperthermia Application, The Journal of Physical Chemistry C, 118, 18087-18096, 2014.
- [52] B. Ritter, T. Krah, K. Rurack, E. Kemnitz, Nanoscale  $\text{CaF}_2$  doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  through fluorolytic sol-gel synthesis, Journal of Materials Chemistry C, 2, 8607-8613, 2014.
- [53] F. Wang, X. Fan, D. Pi, M. Wang, Synthesis and luminescence behavior of  $\text{Eu}^{3+}$  - doped  $\text{CaF}_2$  nanoparticles, Solid State Communications, 133, 775-779, 2005.
- [54] J. Sun, H. Wang, Y. Zhang, Y. Zheng, Z. Xu, R. Liu, Structure and luminescent properties of electrodeposited  $\text{Eu}^{3+}$  -doped  $\text{CaF}_2$  thin films, Thin Solid Films, 562, 478-484, 2014.
- [55] P. Samuel, H. Ishizawa, Y. Ezura, K. I. Ueda, S. Babu, Spectroscopic analysis of Eu doped transparent ceramics at different concentratin, Optical Materials, 33, 735-737, 2011.
- [56] N. S. Ugemuge, D. S. Tajne, S. M. Dhopte, P. L. Muthals, S. V. Moharil, Preparation of  $\text{CaF}_2$  based phosphors by solid state metathesis, Physica B, 406, 45-47, 2011.
- [57] C. Li, S. Xu, R. Ye, D. Deng, Y. Hua, S. Zhao, S. Zhuang, White up-conversion emission in  $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  tri-doped glass ceramics embedding  $\text{BaF}_2$  nanocrystals, Physica B, 406, 1698-1701, 2011.
- [58] J. Farjas, J. Camps, P. Roura, S. Ricart, X. Obradors, The termal decomposition of barium trifluoroacetate, Thermochimica Acta, 544, 77-83, 2012.
- [59] M. Y. A. Yagoub, H. C. Swart, L. L. O'Connel, M. E. Lee, E. Coetsee, The effects of Eu-concentrations on the luminescent properties of  $\text{SrF}_2$  nanophosphor, Journal of Luminescence, 156, 150-156, 2014.
- [60] C. Erk L. Hammerschmidt, D. Andrae, B. Paulus, S. Schlecht, Low-temperature formation of cubic  $\beta\text{-PbF}_2$ : precursor-based synthesis and first-principles phase stability study, Physical Chemistry Chemical Physics, 13, 6029–6035, 2011.
- [61] P. Thangadurai, S. Ramasamy, R. Kesavamoorthy, Raman studies in nanocrystalline lead (II) fluoride, Journal of Physics: Condensed Matter, 17, 863-874, 2005.
- [62] S. Hull and D. A. Keen, Effect of hydrostatic pressure on the crystal structure and superionic behavior of lead (II) fluoride, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 58, 14837–14844, 1998.
- [63] H. Ehrenreich, D. Turnbull, Solid State Physic Advances in Research and Applications, Academic Press Inc.,38, 1984.



- [64] Y. Kawamoto, R. Kanno, J. Qiu, Upconversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}$  in transparent  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-ErF}_3$  glass ceramics, *Journal of Materials Science*, 33, 63-67, 1998.
- [65] V. A. Aseev, V. V. Golubkov, A. V. Klementeva, E. V. Kolobkova, N. V. Nikonorov, Spectral Luminescence Properties of Transparent Lead Fluoride Nanoglassceramics Doped with Erbium Ions, *Condensed-Matter Spectroscopy*, 106, 691-696, 2009.
- [66] A.S. Gouveia-Neto, E.B. da Costa, L.A. Bueno, S.J.L. Ribeiro, Upconversion luminescence in transparent glass ceramics containing  $\beta\text{-PbF}_2$  nanocrystals doped with erbium, *Journal of Alloys and Compounds*, 375, 224-228, 2004.
- [67] Z. Pan, A. Ueda, R. Mu, S.H. Morgan, Upconversion luminescence in  $\text{Er}^{3+}$ -doped germanate-oxyfluoride and tellurium-germanate-oxyfluoride transparent glass-ceramics, *Journal of Luminescence*, 126, 251-256, 2007.
- [68] R. Bagga, V. G. Achanta, A. Goel, José M.F. Ferreira, Narinder Pal Singh, D. P. Singh, V. Contini, M. Falconieri, G. Sharma, Luminescence study of mixed valence Eu-doped nanocrystalline glass-ceramics, *Optical Materials*, 36, 198-206, 2013.
- [69] B. Yan, K. Qian, Novel chemically bonded Tb/Zn hybrid sphere particles: Molecular assembly, microstructure and photoluminescence, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 217-223, 2009.
- [70] R. Wei, H. Zhang, F. Li, H. Guo, Blue-white-green tunable luminescence of  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  co-doped sodium silicate glasses for white LEDs, *Journal of the American Ceramic Society*, 95, 34-36, 2012.
- [71] Y. Sohn, Structural and spectroscopic characteristics of terbium hydroxide/oxide nanorods and plates, *Ceramics International*, 40, 13803-13811, 2014.
- [72] D. Chen, Y. Yu, P. Huang, Y. Wang, Color-Tunable Luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$  Embedded Nanocomposite for Light Emitting Diode, *Acta Materialia*, 58, 3035-3041, 2010.
- [73] S. Lee, S. Bae, Y. Choi, W. Chung,  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -doped oxyfluoride glass ceramics with  $\text{LaF}_3$  for white LED color conversion, *Optical Materials*, 41, 71-74, 2015.
- [74] K. Biswas, S. Balaji, P. Karmakar, K. Annapurna, Formation and spectral probing of transparent oxyfluoride glass-ceramics containing ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}:\text{BaGdF}_5$ ) nano-crystals, *Optical Materials* 39, 153-159, 2015.
- [75] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, P. Huang, Structure and Optical Spectroscopy of Eu-Doped Glass Ceramics Containing  $\text{GdF}_3$  Nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 18943-18947 18943, 2008.
- [76] L. Huang, S. Jia, Y. Li, S. Zhao, D. Deng, H. Wang, G. Jia, Y. Hua, S. Xu, Enhanced emissions in  $\text{Tb}^{3+}$ -doped oxyfluoride scintillating glass ceramics containing  $\text{BaF}_2$  nanocrystals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 788, 111-115, 2015.
- [77] X. Sun, MuGu, S. Huang, X. Jin, X. Liu, B. Liu, C. Ni, Luminescence behavior of  $\text{Tb}^{3+}$  ions in transparent glass and glass-ceramics containing  $\text{CaF}_2$  nanocrystals, *Journal of Luminescence*, 129, 773-777, 2009.
- [78] X. Qiao, Q. Luo, X. Fan, M. Wang, Local vibration around rare earth ions in alkaline earth fluorosilicate transparent glass and glass ceramics using  $\text{Eu}^{3+}$  probe, *Journal of rare earths*, 26, 883-888, 2008.

- [79] X. Sun, S. Huang, Tb<sup>3+</sup>-activated SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–CaF<sub>2</sub> oxyfluoride scintillating glass ceramics, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 621, 322–325, 2010.
- [80] L. Huang, S. Jia, Y. Li, S. Zhao, D. Deng, H. Wang, G. Jia, Y. Hua, S. Xu, Enhanced emissions in Tb<sup>3+</sup> -doped oxyfluoride scintillating glass ceramics containing BaF<sub>2</sub> nanocrystals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 788, 111–115, 2015.
- [81] D. Zhou, R. Wang, X. He, J. Yi, Z. Song, Z. Yang, X. Xu, X. Yu, J. Qiu, Color-tunable luminescence of Eu<sup>3+</sup> in PbF<sub>2</sub> embedded in oxyfluoroborate glass and its nanocrystalline glass, *Journal of Alloys and Compounds*, 621, 62–65, 2015.
- [82] C. Bensalem, M. Mortier, D. Vivien, M. Diaf, Optical investigation of Eu<sup>3+</sup>:PbF<sub>2</sub> ceramics and transparent glass–ceramics, *Optical Materials*, 33, 791–798, 2011.
- [83] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, History of sol-gel science and technology (review), *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 43, 2, 181–192, 2008.
- [84] A. Kłonkowski, Od roztworu przez zol i żel do szkła, *Wiadomości Chemiczne*, 47, 498–519, 1993.
- [85] L. Hench, J. West, The Sol-Gel Process, *Chemical Reviews*, 90, 33–72, 1990.
- [86] J. Dorosz, Technologia światłowodów włóknistych, *Ceramika*, 86, 313–318, 2005.
- [87] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Inc., USA, 1990.
- [88] B. Melde, B. Johnson, P. Charles, Mesoporous Silicate Materials in Sensing, *Sensors*, 8, 8, 5202–5228, 2008.
- [89] A. M. Kłonkowski, Od roztworu przez zol i żel do szkła, *Wiadomości Chemiczne*, 47, 497–519, 1993.
- [90] L. H. Kumar, Sol-gel techniques: definitions, general mechanism, inorganic route – chapter 5, Synthetic strategies of chemistry, National Centre for catalysis research Indian Institute of Technology, Madras, 2008.
- [91] R. J. Wiglusz, Porfiryry zamknięte w żelu krzemionkowym, *Wiadomości Chemiczne*, 65, 675–703, 2011.
- [92] A. Lipke, M. Makarska-Białokoz, M. Majdan, Zastosowanie metody zol-żel do immobilizacji związków porfiryrynowych w matrycach krzemionkowych. Cz. I. Podstawy chemii porfiryry i technologii zol-żelowej, *Przemysł Chemiczny*, 91, 505–510, 2012.
- [93] D. Boyer, H. Kharbache, R. Mahiou, Comparison between the optical properties of sol–gel process and solid state reaction derived LiYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> powders, *Optical Materials*, 28, 53–57, 2006.
- [94] S. Lepoutre, D. Boyer, R. Mahiou, Structural and optical characterizations of sol–gel based fluorides materials: LiGdF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> and LiYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, *Optical Materials*, 28, 592–596, 2006.
- [95] P.Y. Jia, J. Lin, M. Yu, Sol–gel deposition and luminescence properties of LiYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> thin films, *Journal of Luminescence*, 122–123, 134–136, 2007.

- [96] A.C. Yanes, J. Del-Castillo, J. Méndez-Ramos, V.D. Rodríguez, M.E. Torres, J. Arbiol, Luminescence and structural characterization of transparent nanostructured  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{LaF}_3$ - $\text{SiO}_2$  glass-ceramics prepared by sol-gel method, *Optical Materials*, 29, 999–1003, 2007.
- [97] S. Nagayama, K. Kajihara, K. Kanamura, Synthesis of nanocrystalline  $\text{LaF}_3$  doped silica glasses by hydrofluoric acid catalyzed sol-gel process, *Materials Science and Engineering B*, 177, 510–514, 2012.
- [98] A. Biswas, G.S. Maciel, C.S. Friend, P.N. Prasad, Upconversion properties of a transparent  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{LaF}_3$ - $\text{SiO}_2$  glass-ceramics prepared by sol-gel method, *Journal of Non-Crystalline Solids* 316 (2003) 393–397, 2003.
- [99] V.D. Rodríguez, J. Del Castillo, A.C. Yanes, J. Méndez-Ramos, M. Torres, J. Peraza, Luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ -doped nanostructured  $\text{SiO}_2$ - $\text{LaF}_3$  glass-ceramics prepared by the sol-gel method, *Optical Materials*, 29, 1557–1561, 2007.
- [100] J. del-Castillo, J. Méndez-Ramos, A.C. Yanes, J.J. Velázquez, V.D. Rodríguez, Gain cross-section of 1.06  $\mu\text{m}$  emission in  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{SiO}_2$ - $\text{LaF}_3$  glass-ceramics prepared by sol-gel method, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 2000–2003, 2008.
- [101] J.J. Velázquez, A.C. Yanes, J. del-Castillo, J. Méndez-Ramos, V.D. Rodríguez, J.J. Velázquez, A.C. Yanes, J. del-Castillo, J. Méndez-Ramos, V.D. Rodríguez, Spectroscopic characterization and up-conversion in sol-gel derived  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Pr}^{3+}$  co-doped  $\text{SiO}_2$ - $\text{LaF}_3$  nano-glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 1349–1353, 2010.
- [102] A. Santana-Alonso, A.C. Yanes, J. Méndez-Ramos, J. del-Castillo, V.D. Rodríguez, Sol-gel transparent nano-glass-ceramics containing  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 933–936, 2010.
- [103] S. Lepoutre, D. Boyer, S. Fujihara, R. Mahiou, Structural and optical characterizations of sol-gel based composites constituted of  $\text{LiGdF}_4\text{:Eu}^{3+}$  nanocrystallites dispersed into a silica matrix, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 2784–2788, 2009.
- [104] W. Luo, Y. Wang, Y. Cheng, F. Bao, L. Zhou, Crystallization and structural evolution of  $\text{YF}_3$ - $\text{SiO}_2$  xerogel, *Materials Science and Engineering, B* 127, 218–223, 2006.
- [105] J. Méndez-Ramos, A.Santana-Alonso, A.C.Yanes, J.del-Castillo, V.D.Rodríguez, Rare-earth doped  $\text{YF}_3$  nanocrystals embedded in sol-gel silica glass matrix for white light generation, *Journal of Luminescence*, 130, 2508–2511, 2010.
- [106] A. Santana-Alonso, J. Méndez-Ramo, A.C. Yanes, J. del-Castillo, V.D. Rodríguez, White light up-conversion in transparent sol-gel derived glass-ceramics containing  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$  triply-doped  $\text{YF}_3$  nanocrystals, *Materials Chemistry and Physics*, 124, 699–703, 2010.
- [107] H. Krüger, E. Kemnitz, A. Hertwig, U. Beck, Transparent  $\text{MgF}_2$ -films by sol-gel coating: Synthesis and optical properties, *Thin Solid Films* 516, 4175–4177, 2008.
- [108] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma, L. Zhou, Microstructure and luminescence of transparent glass ceramic containing  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{BaF}_2$  nano-crystals, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 532–537, 2006.
- [109] C.E. Secu, M. Secu, C. Ghica, L. Mihut, Rare-earth doped sol-gel derived oxyfluoride glass-ceramics: Structural and optical characterization, *Optical Materials*, 33, 1770–1774, 2011.

- [110] Y. Yu, D. Chen, Y. Wang, W. Luo, Y. Zheng, Y. Cheng, L. Zhou, Structural evolution and its influence on luminescence of  $\text{SiO}_2\text{--SrF}_2\text{--ErF}_3$  glass ceramics prepared by sol–gel method, *Materials Chemistry and Physics* 100, 241–245, 2006.
- [111] B. Ritter, T. Krahl K. Rurack, E. Kemnitz, Nanoscale  $\text{CaF}_2$  doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  through fluorolytic sol–gel synthesis, *Journal of Material Chemistry C*, 2, 8607–8613, 2014.
- [112] M. Secu, C.E. Secu, C. Ghica,  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{CaF}_2$  nanocrystals in sol–gel derived glass–ceramics, *Optical Materials* 33, 613–617, 2011.
- [113] W. Luo, Y. Wang, F. Bao, L. Zhou, X. Wang, Crystallization behavior of  $\text{PbF}_2\text{--SiO}_2$  based bulk xerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 347, 31–38, 2004.
- [114] W. Pisarski, B. Szpikowska-Sroka, L. Żur, R. Czoik, Sposób otrzymywania nanokryształów fluorkowych  $\text{PbF}_2$  zawierających trójwartościowe jony europu w materiałach uzyskanych metodą zol–żel, Opis patentowy, PL 219 895 B1.
- [115] B. Szpikowska-Sroka, L. Żur, R. Czoik, T. Goryczka, A. S. Swinarew, M. Żądło, W. A. Pisarski, Long-lived emission from  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{PbF}_2$  nanocrystals distributed into sol-gel silica glass, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 68, 278–283, 2013.
- [116] M. Żądło, B. Szpikowska-Sroka, L. Żur, R. Czoik, W. A. Pisarski, Emission of  $\text{Eu}^{3+}$  in sol-gel oxyfluoride glass materials obtained by different preparation methods, *Journal of Rare Earths*, 32, 269–272, 2014.
- [117] B. Szpikowska-Sroka, N. Pawlik, T. Goryczka, E. Pietrasik, M. Bańczyk, W. A. Pisarski, Lead fluoride  $\beta\text{-PbF}_2$  nanocrystals containing  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions embedded in sol-gel materials: thermal, structural and optical investigations, *Ceramics International*, 43, 8424–8432, 2017
- [118] B. Szpikowska-Sroka, N. Pawlik, T. Goryczka, M. Bańczyk, W. A. Pisarski, Influence of activator concentration on green-emitting  $\text{Tb}^{3+}$ -doped materials derived by sol-gel method, *Journal of Luminescence*, 188, 400–408, 2017.
- [119] T.R. Senty, M. Yalamanchi, Y. Zhang, S.K. Cushing, M.S. Seehra, X. Shi, A.D. Bristow, Photoluminescence spectroscopy of  $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  nanoparticles with aromatic linker molecules: A precursor to biomedical functionalization, *Journal of Applied Physics*, 115, 163107, 2014.
- [120] B. Szpikowska-Sroka, N. Pawlik, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Influence of silicate sol-gel host matrices and catalyst agents on the luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$  under different excitation wavelengths, *RSC Advances*, 5, 98773–98782, 2015.
- [121] R. Maggi, G. Martra, C.G. Piscopo, G. Alberto, G. Sartori, Oxidation of alkanes to 1,2-diols: FT-IR and UV studies of silica-supported sulfonic acid catalysis and their interaction with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *Journal of Catalysis*, 294, 19–28, 2012.
- [122] C. Song, X. Dong, Preparation and characterization of tetracomponent  $\text{ZnO/SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  composite nanofibers by electrospinning, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2, 108–112, 2012.
- [123] A. Mbonyirivuze, B. Mwakikunga, S.M. Dhlamini, M. Maaza, Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Sepia Melanin, *Physics and Materials Chemistry*, 3, 25–29, 2015.

- [124] D. Möncke, D. Palles, N. Zacharias, M. Kaparou, E.I. Kamitsos, L. Wondraczek, Formation of an Outer Borosilicate Glass Layer on Late Bronze Age Mycenaean Blue Vitreous Relief Fragments, *European Journal of Glass Science and Technology Part B Physics and Chemistry of Glasses*, 54, 52-59, 2013.
- [125] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Chapter 3 – Halocompounds, Elsevier, pp. 29-44, 1991.
- [126] M.G.M. Van Der Vis, E. Cordfunke, R. Konings, The thermodynamic properties of tetraethoxysilane (TEOS) and an infrared study of its thermal decomposition, *Journal de Physique IV Colloque*, 03, C3-75-C3-82, 1993.
- [127] R.F.S. Lenza, W.L. Vasconcelos, Preparation of Silica by Sol-Gel Method Using Formamide, *Materials Research*, 4, 189-194, 2001.
- [128] R. Camprostrini, M. Ischia, G. Carturan, L. Armelao, Sol-Gel Synthesis and Pyrolysis Study of Oxyfluoride Silica Gels, *Journal of Sol Gel Science and Technology*, 23, 107-111, 2002.
- [129] P. Innocenzi, Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectral-microstructure overview, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316, 309-319, 2003.
- [130] M. Sitarz, C. Czosnek, P. Jeleń, M. Odziomek, Z. Olejniczak, M. Kozanecki, J.F. Janik, SiOC glasses produced from silsesquioxanes by the aerosol-assisted vapor synthesis method, *Spectrochimica Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 112, 440-445, 2013.
- [131] A. Martinelli, Effects of a Protic Ionic Liquid on the Reaction Pathway during Non-Aqueous Sol-Gel Synthesis of Silica: A Raman Spectroscopic Investigation, *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 6488-6503, 2014.
- [132] B.A. Sava, T. Vişan, Raman and FTIR studies of some sol-gel based glasses in the ZnO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system, *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 69, 11-24, 2007.
- [133] J.T. Motz, M. Hunter, L.H. Galindo, J.A. Gardecki, J.R. Kramer, R.R. Dasari, M.S. Feld, Optical fiber probe for biomedical Raman spectroscopy, *Applied Optics*, 43, 542-554, 2004.
- [134] S.W. da Silva, R.C. Pedroza, P.P.C. Sartoratto, D.R. Rezende, A.V. da Silva Neto, M.A.G. Soler, P.C. Morais, Raman spectroscopy of cobalt ferrite nanocomposite in silica matrix prepared by sol-gel method, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 1602-1606, 2006.
- [135] B. Szpikowska-Sroka, N. Pawlik, T. Goryczka, W.A. Pisarski, Technological aspects for Tb<sup>3+</sup>-doped luminescent sol-gel nanomaterials, *Ceramics International* 41, 11670-11679, 2015.
- [136] J. Ge, L. Zhao, H. Guo, Z. Lan, L. Chang, Y. Li, H. Yu, Structure and distortion of lead fluoride nanocrystals in rare earth doped oxyfluoride glass ceramics, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 17281-17286, 2013.
- [137] Y. Li, L. Zhao, Y. Fu, Y. Shi, X. Zhang, H. Yu, Cubic to tetragonal phase transition of Tm<sup>3+</sup> doped nanocrystals in oxyfluoride glass ceramics, *AIP Advances* 6, 025001, 7 pp., 2016.

- [138] A.S. Gouveia-Neto, E.B. da Costa, L.A. Bueno, S.J.L. Ribeiro, Intense red upconversion emission in infrared excited holmium-doped  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$  transparent glass ceramic, *Journal of Luminescence*, 110, 79-84, 2004.
- [139] H. Hayashi, S. Tanabe, T. Hanada, 1.4  $\mu\text{m}$  band emission properties of  $\text{Tm}^{3+}$  ions in transparent glass ceramics containing  $\text{PbF}_2$  nanocrystals for S-band amplifier, *Journal of Applied Physics*, 89, 1041-1045, 2001.
- [140] S. Sarkar, C. Hazra, M. Chatti, V. Sudarsan, V. Mahalingam, Enhanced quantum efficiency for  $\text{Dy}^{3+}$  Emissions in water dispersible  $\text{PbF}_2$  nanocrystals, *RSC Advances*, 2, 8269-8272, 2012.
- [141] H. Guo, H. Yu, X. Zhang, L. Chang, Z. Lan, Y. Li, L. Zhao, Doping concentration induced phase transition in  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\beta\text{-PbF}_2$  nano-particles, *Optics Express*, 21, 24742-24752, 2013.
- [142] P.G. Spizzirri, J.-H. Fang, S. Rubanov, E. Gauja, S. Praver, Nano-Raman spectroscopy of silicon surfaces, *arXiv:1002.2692*, 2010.
- [143] V. Lavín, I. Iparraguirre, J. Azkargorta, A. Mendioroz, J. González-Platas, R. Balda, J. Fernández, Stimulated and upconverted emissions of  $\text{Nd}^{3+}$  in a transparent oxyfluoride glass-ceramic, *Optical Materials*, 25, 201-208, 2004.
- [144] J. del-Castillo, A.C. Yanes, J. Méndez-Ramos, V.K. Tikhomirov, V.D. Rodríguez, Structure and up-conversion luminescence in sol-gel derived  $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{SiO}_2\text{:PbF}_2$  nano-glass-ceramics, *Optical Materials*, 32, 104-107, 2009.
- [145] L.A. Bueno, A.S. Gouveia-Neto, E.B. da Costa, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, Structural and spectroscopic study of oxyfluoride glasses and glass-ceramics using europium ion as a structural probe, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 145201, 2008.

## 7. Załączniki

### 7.1. Wykaz publikacji

1. I. Czopek, A. Kos, **M. Żądło**, S. Maślanka, A. Hałas, N. Młynarczyk, W. W. Sułkowski, *Liposomes as carriers of anticancer drugs*, Contemporary Oncology, 110, 29-30, 2011.
2. J. Polak, M. Bartoszek, **M. Żądło**, A. Kos, *The spectroscopic studies of humic acid extracted from sediment collected at different seasons*, Chemosphere, 84, 1548-1555, 2011.
3. J. Równicka-Zubik, I. Czopek, A. Hartabus, Z. Zawada, M. Maciążek-Jurczyk, T. Szkudlarek, A. Sułkowska, A. Kos, **M. Żądło**, W. W. Sułkowski, *Liposomes as carriers of anticancer medicines*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 555, 218-224, 2012.
4. \* B. Szpikowska-Sroka, L. Żur, R. Czoik, T. Goryczka, A. S. Swinarew, **M. Żądło**, W. A. Pisarski, *Long-lived emission from  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{PbF}_2$  nanocrystals distributed into sol-gel silica glass*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 68, 278-283, 2013.
5. \* **M. Żądło**, B. Szpikowska-Sroka, L. Żur, R. Czoik, W. A. Pisarski, *Emission of  $\text{Eu}^{3+}$  in sol-gel oxyfluoride glass materials obtained by different preparation methods*, Journal of Rare Earths, 32, 269-272, 2014.
6. B. Szpikowska-Sroka, L. Żur, R. Czoik, T. Goryczka, **M. Żądło**, W. A. Pisarski, *Ultraviolet-to-visible downconversion luminescence in solgel oxyfluoride glass ceramics containing  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{GdF}_3$  nanocrystals*, Optics Letters, 39, 3181-3184, 2014.
7. B. Szpikowska-Sroka, **M. Żądło**, R. Czoik, L. Żur, W. A. Pisarski, *Energy transfer from  $\text{Gd}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$  in silica xerogels*, Journal of Luminescence, 154, 290-293, 2014.
8. \* B. Szpikowska-Sroka, N. Pawlik, T. Goryczka, E. Pietrasik, **M. Bańczyk**, W. A. Pisarski, *Lead fluoride  $\beta\text{-PbF}_2$  nanocrystals containing  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions embedded in sol-gel materials: thermal, structural and optical investigations*, Ceramics International, 43, 8424-8432, 2017
9. \* B. Szpikowska-Sroka, N. Pawlik, T. Goryczka, **M. Bańczyk**, W. A. Pisarski, *Influence of activator concentration on green-emitting  $\text{Tb}^{3+}$ -doped materials derived by sol-gel method*, Journal of Luminescence, 43, 8424-8432, 2017.

\* Publikacje związane z rozprawą doktorską M. Bańczyk (nazwisko panieńskie Żądło)

## 7.2. Wykaz komunikatów konferencyjnych

1. I. Czopek, A. Kos, **M. Żądło**, S. Maślanka, A. Hałas, N. Młynarczyk, W. W. Sułkowski, *Liposomes as carriers of anticancer drugs*, 30<sup>th</sup> Congress of Contemporary Oncology, 14-16.04.2011, Poznań
2. **M. Żądło**, A. Kos, I. Czopek, S. Maślanka, N. Młynarczyk, A. Hałas, M. Bartoszek, J. Polak, W.W. Sułkowski, *The spectroscopic study of humic substances extracted from sewage sludge from sewage treatment plant in Skoczów*, 9<sup>th</sup> International Conference Humic Substances in Ecosystems, 26-29.05.2011, Karpacz
3. **M. Żądło**, A. Kos, I. Czopek, W.W. Sułkowski, *Zastosowanie spektroskopii IR i <sup>1</sup>H NMR do charakterystyki właściwości kwasów huminowych wyekstrahowanych z osadów ściekowych*, 54 Zjazd PTChem i SITPChem, 16-20.09.2011, Lublin
4. **M. Żądło**, I. Czopek, A. Kos, W.W. Sułkowski, *Zastosowanie substancji huminowych w medycynie*, IV Konwersatorium Chemii Medycznej, 2011, Lublin
5. **M. Żądło**, A. Kos, M. Bartoszek, J. Polak, I. Czopek, S. Maślanka, N. Młynarczyk, A. Hałas, W. W. Sułkowski, *Zastosowanie spektroskopii UV-VIS w badaniu substancji huminowych*, II OKSB, 15-16.05.2011, Kraków
6. **M. Żądło**, A. Kos, M. Bartoszek, J. Polak, I. Czopek, S. Maślanka, N. Młynarczyk, A. Hałas, W. W. Sułkowski, *Zastosowanie spektroskopii UV/VIS w badaniu kwasów huminowych wyekstrahowanych z osadu ściekowego*, V KSD, 16-18.06.2011, Toruń
7. **M. Żądło**, A. Kos, I. Czopek, Ł. Adam, W.W. Sułkowski, *Ocena wpływu obciążenia ścieków na przebieg procesu humifikacji w trakcie oczyszczania ścieków*, 55 Zjazd PTChem i SITPChem, 16-20.09.2012, Białystok
8. \* **M. Żądło**, B. Szpikowska-Sroka, L. Żur, R. Czoik, W. A. Pisarski, *Wpływ preparatyki na luminescencję jonów Eu<sup>3+</sup> w tlenkowo-fluorkowych materiałach szklistych otrzymanych metodą zol-żel*, VII Seminarium Naukowe "Aktualne Problemy Chemii Analitycznej", 17.05.2013, Katowice
9. \* **M. Żądło**, B. Szpikowska-Sroka, L. Żur, R. Czoik, W. A. Pisarski, *Emission of Eu<sup>3+</sup> in sol-gel oxyfluoride glass materials obtained by different preparation methods*, REMAT 2013 - International Conference on Rare Earth Materials Advances In Synthesis, Studies and Applications, 26-28.04.2013, Wrocław
10. \* **M. Żądło**, B. Szpikowska-Sroka, L. Żur, R. Czoik, T. Goryczka, W. A. Pisarski, *Evolution of red and orange emission lines of Eu<sup>3+</sup> ions in sol-gel glass materials containing PbF<sub>2</sub> nanocrystals*, The 4th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM), 14-19.07.2013, Gdańsk



11. \* **M. Żądło**, B. Szpikowska-Sroka, N. Pawlik, L. Żur, R. Czoik, T. Goryczka, W. A. Pisarski, *Konwersja w dół w tlenkowo-fluorkowych materiałach zol-żelowych domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$* , VIII Seminarium Naukowe “Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, 08.05.2014, Katowice
12. **M. Żądło**, E. Drab, L. Żur, B. Szpikowska-Sroka, T. Goryczka, W. A. Pisarski, Structure and luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in sol-gel silica glasses and glass-ceramics containing  $\text{CaF}_2$  nanocrystals, The 17<sup>th</sup> International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 13-18.07.2014, Wrocław

\* Komunikaty konferencyjne związane z rozprawą doktorską